

Saimaan ammattikorkeakoulu
Tekniikka, Imatra
Paperitekniikka
Kuidutus- ja paperinvalmistustekniikka

Marjut Manninen

HAVUMUSTALIPPEÄN VAIKUTUS KOIVUSUL- FAATTIMASSAN UUTEAINEIDEN PESEYTYMI- SEEN

Opinnäytetyö 2010

TIIVISTELMÄ

Marjut Manninen

Havumustalipeän vaikutus koivusulfaattimassan uuteaineiden peseytymiseen

55 sivua 8 liitettä

Saimaan ammattikorkeakoulu, Imatra

Tekniikka, Paperitekniikan koulutusohjelma

Kuidutus- ja paperinvalmistustekniikan suuntautumisvaihtoehto

Ohjaajat: Yliopettaja Pirjo Jaakkola Saimaan amk, käyttöpäällikkö Kalle Vesanto
Stora Enso

Työn tarkoituksena oli perehtyä koivun uuteaineisiin ja niiden käyttäytymiseen sellun keitossa sekä pesussa. Kokeellisessa osassa havumustalipeän määrää pesussa muutettiin ja seurattiin uuteaineiden käyttäytymistä. Tarkoituksena oli löytää optimaalinen prosessiin syötettävän havumustalipeän määrä.

Saippuoituvat aineet kuten rasva- ja hartsihapot hydrolysoituvat keiton alkalisis-
sa olosuhteissa liukoisiksi natriumsuoloiksi. Näillä natriumsuoloilla eli saippuoilla
on amfifiilinen luonne, minkä seurauksena niillä on taipumus muodostaa misel-
lejä. Misellit puolestaan emulgoivat neutraaliaineita. Havumustalipeän lisäyksen
oletettiin nostavan saippuoituvien ja neutraaliaineiden suhdetta, mikä parantaisi
uuteaineiden peseytymistä. Näin ei kuitenkaan käynyt, vaan parhaimmat suh-
teet saatiin koeajossa, jossa käytettiin pienin määrä havumustalipeää.

Työssä käytetyillä havumustalipeän annoksilla ei todettu olevan uuteaineiden
peseytymistä parantavaa vaikutusta. Havumustalipeän lisäys aiheutti likaantu-
mista prosessissa, varsinkin vuopesurin rikkouduttua.

Avainsanat: Uuteaineet, koivu, sulfaattisellu, massan pesu

ABSTRACT

Marjut Manninen

The effect of softwood black liquor on the washability of birch kraft pulp,
55 pages, 8 appendices

Saimaa University of Applied Sciences, Imatra

Paper technology

Pulp and paper manufacturing

Bachelor's Thesis 2010

Instructors: Ms Pirjo Jaakkola, LicTech, Principal Lecturer and Mr Kalle Vesanto, MSc, Production Manager, Stora Enso

The aim of this B.Sc. thesis was to study extractives of birch and their behaviour in pulping and in pulp washing. In the experimental part of this project test drives with different amounts of softwood black liquor were made. Behaviour of extractives was observed during the test drives. The purpose was to find the optimum amount of softwood black liquor to be fed into the process.

During alkaline pulping process saponifiable components such as fatty and resin acids are hydrolyzed to sodium soaps. The sodium soaps of fatty and resin acids are typical surfactants that are able to form micelles. The micelles thus formed can solubilize neutral components. It was assumed that the ratio of saponifiables and neutrals would be increased by increasing the black liquor amount. If the ratio of saponifiables and neutrals increases, the deresination improves. This did not happen and the best ratio was got from the test drive where the lowest amount of softwood black liquor was fed.

The increase in the amount of softwood black liquor dry matter 50 to 100 kg/ADt did not improve deresination. On the other hand this caused problems in washing by making wash waters dirty.

Keywords: Extractives, Birch, Kraft Pulp, Pulp Washing, Deresination

SISÄLLYS

1 JOHDANTO.....	6
2 UUTEAINEET.....	7
2.1 Uuteaineiden sijainti puussa.....	7
2.2 Uuteaineiden koostumus	8
2.2.1 Terpenoidit.....	9
2.2.2 Sterolit.....	11
2.2.3 Rasvat ja vahat.....	11
2.2.4 Fenoliset yhdisteet.....	12
2.2.5 Epäorgaaniset yhdisteet.....	13
2.3 Koivun uuteaineet.....	13
3 MASSAN PESU.....	17
3.1 Syrjäytyspesu.....	17
3.2 Laimennus-sakeutuspesu.....	18
3.3 Vuopesuri.....	18
3.4 Pesusuotimet.....	21
4 UUTEAINEIDEN REAKTIOT.....	23
4.1 Uuteaineet varastoinnissa.....	24
4.2 Uuteaineet keitossa.....	24
4.2.1 Pinta-aktiiviset aineet.....	25
4.2.2 Misellien muodostuminen.....	26
4.2.3 Nestekiteiden muodostuminen.....	28
4.2.4 Solubilisaatio	29
4.2.5 Kalsium keitossa.....	31
4.3 Uuteaineet pesussa.....	32
5 KEITTOON LISÄTTÄVÄT SAIPPUOITUVAT LISÄAINEET.....	33
6 KOKEELLINEN OSA.....	34
6.1 Kuitulinja 3.....	34
6.2 Koeajot.....	35
6.3 Näytteet.....	36
6.4 Tulosten tarkastelu.....	38
6.4.1 Massojen uutteen.....	38
6.4.2 Pesulipeä	43
6.4.3 Kalsiumsaippuat.....	45
6.4.4 Lujuusominaisuudet.....	47
6.4.5 Pesujen likaantuminen.....	48
7 JOHTOPÄÄTÖKSET.....	49
8 JATKOEHDOTUKSET.....	50

KUVAT.....	51
TAULUKOT.....	52
LÄHTEET.....	53

LIITTEET

LIITE 1	Havumustalipeän syöttömäärä tuotantoon suhteutettuna, laskut ja taulukot
LIITE 2	Rasvahapot, hartsihapot ja sterolit massoista koeajojen aikana
LIITE 3	Massojen kaikki tulokset koeajojen ajalta
LIITE 4	Lipeiden kaikki tulokset koeajojen ajalta
LIITE 5	Kuvat lipeiden koostumuksista
LIITE 6	Kalsiumsitoutuneet saippuat massanäytteistä
LIITE 7	Keskiarvollisia muuttujia koeajojen ajalta
LIITE 8	DD1-pesurin paluusuodoksen johtokyky

1 JOHDANTO

Puu koostuu lähinnä orgaanisista yhdisteistä ja vedestä. Rakenteellisten komponenttien, kuten selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin lisäksi puu sisältää moninaisen joukon aineita, joita kutsutaan uuteaineiksi (Jääskeläinen & Sundqvist 2007). Uuteaineista voidaan valmistaa tarpeellisia selluteollisuuden sivutuotteita, kuten tärpähtiä ja mäntyöljyä. Uuteaineet voivat olla myös haittatekijöitä niin sellun- kuin paperin valmistuksessa. Uuteaineet pyritään poistamaan massasta mahdollisimman täydellisesti keiton ja pesun aikana. (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977.)

Pääasiassa työssä keskitytään lipofiilisiin uuteaineisiin. Hydrofiilisilla aineilla, kuten haihtuvilla fenoleilla on hyvin pieni merkitys sulfaattisellun valmistuksessa, koska ne liukenevat helposti keitossa ja poistuvat massasta pesussa. Sulfiitteiden happamissa olosuhteissa tietyt fenoliset yhdisteet voivat kuitenkin aiheuttaa suurempia ongelmia jopa estämällä puuraaka-aineen käytön prosessissa. (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977.)

Havu- ja lehtipuiden rakenteet eroavat toisistaan, joten myös niiden uuteainekoostumukset vaihtelevat suuresti. Lehtipuut sisältävät enemmän saippuoitumattomia uuteaineita, joiden liukeneminen keittonesteseen on vähäistä. Koivun kuituhiukkaset ovat huomattavasti havupuita pienempiä, mikä myös osaltaan vaikeuttaa uuteaineiden pääsyä kuidun sisältä keittoliuokseen. (Isotalo 2004.) Havupuilla saippuoituvien ja saippuoitumattomien yhdisteiden suhde on huomattavasti koivua korkeampi, minkä takia uuteaineiden aiheuttamat ongelmat ovat koivukeitossa huomattavasti yleisempiä. Koivusulfaattikeitossa neutraaliaineiden liukenemista saippuoihin parannetaan lisäämällä massaan saippuoituvia komponentteja, joita saadaan muun muassa havumustalipeästä ja hartsisaippuasta. (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977; Sjöström 1992; Ekman & Holmbom 2000.)

Työn kokeellisessa osassa tarkoituksena on selvittää optimaalinen havumustalipeän annostus koivukeiton pesussa Kaukopään tehtaalla kuitulinja 3:lla. Prosessiin on syötetty havumustalipeää sekä hartsisaippuaa. Kustannuksien pienentämiseksi tehtaan ulkopuolelta tulevan hartsisaippuan käyttö tulisi minimoida. Havumustalipeää saadaan viereiseltä kuitulinjalta 2, sekä tarpeen vaatiessa Tainionkosken tehtailta.

Uuteaineista voidaan käyttää termejä pihka tai hartsi. Pihkalla voidaan tarkoittaa mm. lipofiilisiä uuteaineita tai puunjalostusprosesseissa muodostuvia saostumia. Sekaannuksien välttämiseksi tässä työssä uuteaineista puhuttaessa käytetään vain termiä uuteaineet.

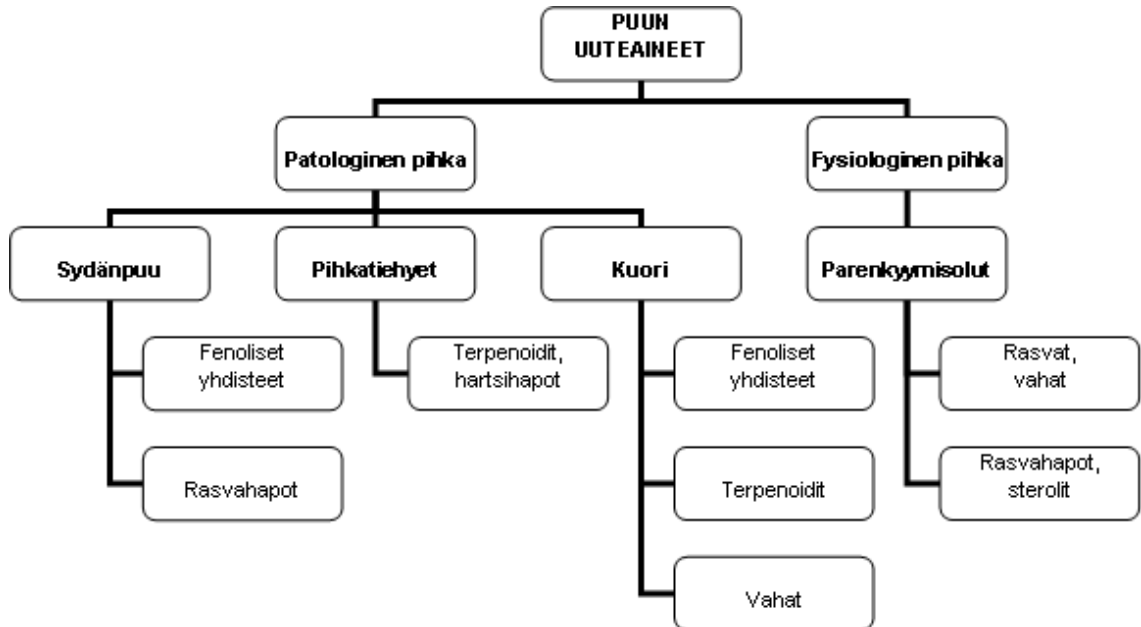
2 UUTEAINEET

Uuteaineilla tarkoitetaan pienimolekyyllisiä yhdisteitä, jotka liukenevat puusta uuttamalla neutraaleihin orgaanisiin liuottimiin, esimerkiksi asetoniin tai veteen (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977). Uuteaineet voivat olla kemialliselta rakenteeltaan joko lipofiilisiä tai hydrofiilisiä (Back & Allen 2000). Puun kuiva-aineesta korkeintaan 5 % on uuteaineita. Silti niillä on merkittävä vaikutus puun jatkojalostuksessa aina valmistusprosessista lopputuotteeseen saakka. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007.) Elävässä puussa uuteaineiden tehtävänä on puun suojaaminen ja ravinnon varastointi. Uuteaineet antavat puulle myös sen värin, hajun ja maun. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

2.1 Uuteaineiden sijainti puussa

Uuteaineen koostumus ja määrä puussa vaihtelee hyvin paljon. Tähän vaikuttavat muun muassa puulaji, puun ikä ja kasvupaikka. Sydänpuu, pihkatiehyet ja kuori sisältävät suurimman osan puun uuteaineista. Uuteaineisiin luetaan muun muassa fenoliset yhdisteet, terpenoidit, vahat, rasvat, rasvahapot, sterolit ja vesiliukoiset hiilihydraatit kuten tärkkelys. Kuvassa 2.1 uuteaineet on jaoteltu nii-

den sijainnin perusteella. (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977; Isotalo 2004; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

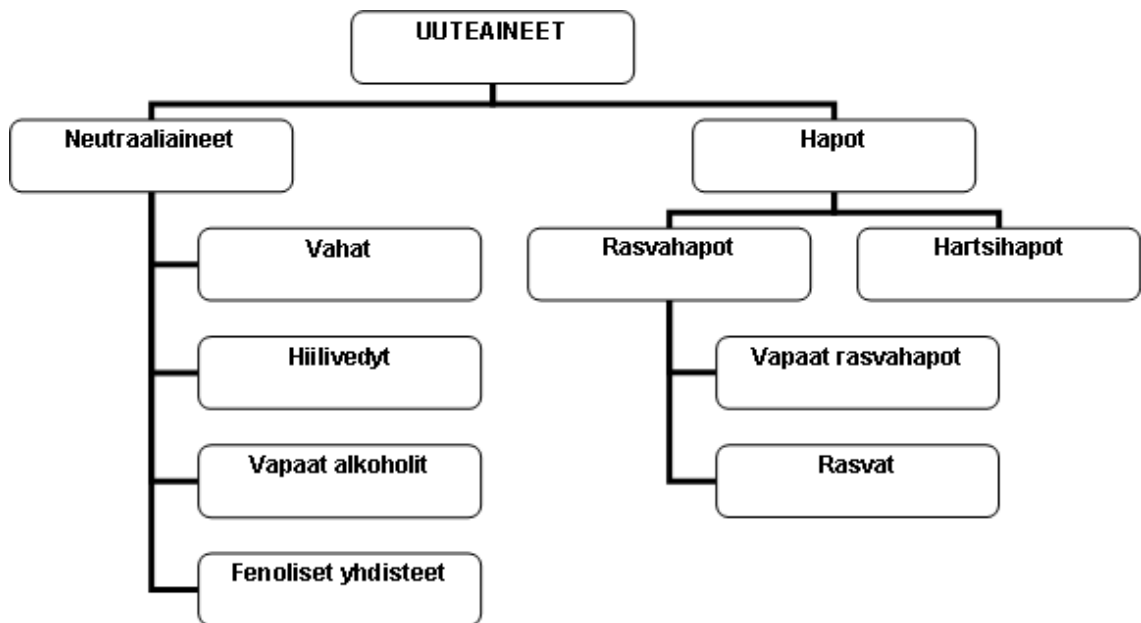


Kuva 2.1 Puun uuteaineiden jaottelu aineryhmiin sekä uuteaineiden sijainnit puussa

Puun uuteaineet on jaoteltu tehtäviensä mukaan patologiisiin ja fysiologiisiin pihkoihin. Patologisten pihkojen tehtävänä on suojata puuta, kun taas fysiologiset pihkat pitävät huolta puun ravinnon varastoitumisesta. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007)

2.2 Uuteaineiden koostumus

Puun uuteaineet voidaan jakaa koostumuksensa mukaan kahteen ryhmään: neutraaliaineisiin ja happoihin (kuva 2.2).



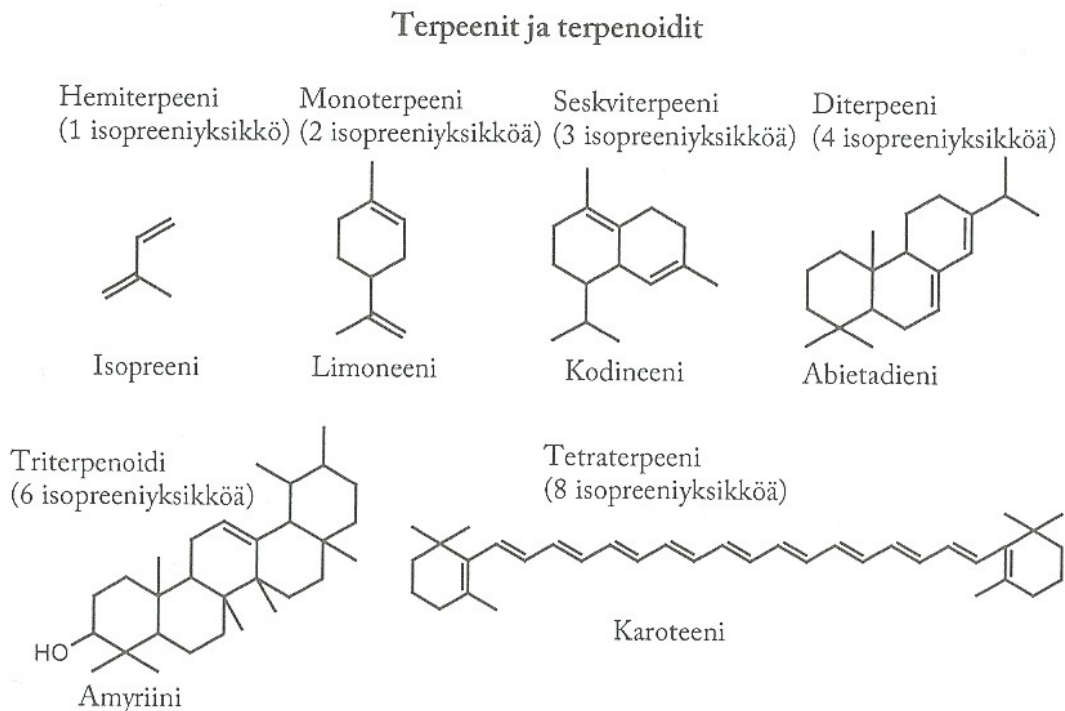
Kuva 2.2 Puun uuteaineiden jaottelu koostumuksen mukaan (Isotalo 2004)

Neutraaliaineet ovat saippuoitumattomia yhdisteitä, kun taas rasva- ja hartsihapot ovat saippuoituvia (Back & Allen 2000). Lehtipuiden uuteaineet ovat keskittyneet parenkyymisoluihin, eivätkä ne sisällä hartsihappoja tai monoterpeenejä. Lehtipuun uuteaineet koostuvat lähinnä vahoista, rasvoista ja steroleista. Havupuun uuteaineet sijaitsevat pihkatiehyissä ja parenkyymisoluiissa, joten ne sisältävät suurimmaksi osaksi saippuoituvia hartsii- ja rasvahappoyhdisteitä. Koivun uuteaineet sisältävät yli neljänneksen neutraaliaineita, kun taas männyn uuteaineesta vain pieni osuus (< 5 %) on saippuoitumattomia yhdisteitä. (Isotalo 2004; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

2.2.1 Terpenoidit

Alun perin nimi terpeeni on annettu hiilivedyille, joita tärpähti sisälsi. Nykyisin terpeeneiksi kutsutaan suurta ryhmää lipofiilisiä hiilivety-yhdisteitä, jotka ovat rakentuneet isopreeniyksiköistä (C_5H_8). Terpenoidit ovat terpeenejä, jotka sisältävät happiatomin funktionaalisessa ryhmässä, esimerkiksi hydroksyyli ryhmä (-OH), karboksyyli ryhmä (-COOH) tai karbonyyli ryhmä (-CO). Terpeenit ja terpenoidit ovat rakennekaavaltaan avoketjuisia tai rengasrakenteisia. Kuvassa 2.3

on esimerkkejä terpeenien ja terpenoidien rakenteista. (Sjöström 1992; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)



Kuva 2.3 Terpeenien ja terpenoidien jaottelu isopreeniyksiköiden mukaan (Jääskeläinen & Sundqvist 2007)

Terpeenit voidaan jakaa alaryhmiin niiden sisältämien isopreeniyksiköiden mukaan. Alemman tason terpeenit ja terpenoidit, kuten mono-, sekvi- ja diterpenoidit, esiintyvät yleisemmin havupuissa. Polyterpeenit ja -terpenoidit taas esiintyvät enimmäkseen lehtipuissa. Triterpenoidit ja sterolit ovat yleisiä kaikissa puulajeissa. (Back & Allen 2000; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

Havupuiden tiehytipihka koostuu monoterpeeneistä ja diterpenoideista. Haihtuvina yhdisteinä monoterpeenit antavat havupuille niiden tuoksun. Karboksyyliyhdisteen omaavat diterpenoidit ovat havupuiden hartsihappoja. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

Triterpenoidit ovat yleensä puunkuoren vahoissa rasvahappoestereinä, niitä esiintyy myös vapaina triterpenoideina. Tyypillisiä vapaita triterpenoideja ovat

männyn kuoren serratendioli sekä koivun kuoren betulinoli. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

Polyterpeenejä ja –terpenoideja on paljon puun uloimmissa kerroksissa, eritoten lehdissä. Itse puu sisältää niitä vähän. Joidenkin puiden tuottamat kumit, kautsut ja lateksit koostuvat näistä monta isopreeniyksikköä omaavista yhdisteistä. Tunnetuimpia polyterpenoideja ovat betulaprenolialkoholit. (Sjöström 1992; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

2.2.2 Sterolit

Sterolit ovat rakenteellisesti hyvin paljon triterpenoidien kaltaisia, mutta niiden biosynteesi eroaa terpenoideista, minkä takia steroleilla on ominainen rakenne sekä biologinen toiminta. Sterolit ovat hyvin hydrofobisia niiden voimakkaan lipofiilisen hiilivetyrakenteen vuoksi. Kaikki puun sterolit omaavat hydroksyyliyhmän C-3 asemassa ja sivuketjun C-17-asemassa. (Sjöström 1992; Back & Allen 2000.)

Sterolit esiintyvät puussa fysiologisena pihkana parenkyymisoluiissa. Steroleita löytyy kaikista puista. Normaalisti sterolit ovat triterpenoidien lailla rasvahappo-estereinä, mutta ne esiintyvät myös glyseroleina tai vapaina komponentteina. Yleensä juuri sterolit aiheuttavat ongelmia sellun- ja paperinvalmistuksessa niiden voimakkaan hydrofobisuuden takia. (Sjöström 1992; Back & Allen 2000.)

2.2.3 Rasvat ja vahat

Rasvat ja vahat ovat lipofiilisiä yhdisteitä. Suurin osa puun parenkyymisolujen fysiologisesta pihkasta muodostuu rasvoista ja vahoista. Rasvat ovat rasvahappojen glyseroliestereitä ja esiintyvät puussa lähinnä triglyserideinä. Rasvojen glyserolit hydrolysoituvat eli saippuoituvat helposti. Vahat ovat rasvahappoja, jotka ovat esteröityneet rasva-alkoholien, steroleiden tai terpeenialkoholien kanssa. Vahat ja tyydyttyneet rasvahapot ovat kemiallisesti hyvin stabiileja yh-

disteitä. (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977; Sjöström 1992; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

Rasvahapot voivat olla rakenteeltaan joko tyydyttyneitä tai tyydyttymättömiä orgaanisia happoja. Niin lehti- kuin havupuista on pystytty eristämään yli 30 erilaista rasvahappoa. Tavallisin tyydyttynyt rasvahappo on palmitiinihappo. Tyydyttymättömistä rasvahapoista yleisimpiä ovat linolihappo ja öljyhappo. Havupuilla tärkein rasvahappo on tyydyttymätön pinoleenihappo. Myös eleosteariinihappo on yleinen havupuissa. Koivulla yleisimmät rasvahapot ovat tyydyttymättömistä hapoista linoleenihappo sekä tyydyttyneistä hapoista palmitiini- sekä liginosiinihappo. (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977; Sjöström 1992.)

2.2.4 Fenoliset yhdisteet

Puun kuori ja sydänpuu sisältävät paljon aromaattisia yhdisteitä eli fenolisia yhdisteitä. Fenoliset yhdisteet ovat värillisiä eli kromoforisia yhdisteitä, jotka rakentuvat vähintään yhdestä bentseenirenkaasta. Fenolisista yhdisteistä johtuvat monet puun ominaisuudet kuten väri, kestävyys ja keitettävyys. Niiden tehtävä on suojata puuta mikrobiologisilta hyökkäyksiltä. Fenolisia yhdisteitä on tunnistettu tuhansia. Tärkeimpiä pääryhmiä ovat stilbeenit, lignaanit, hydrolysoituvat tanniinit, flavonoidit ja kondensoituneet tanniinit. (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977; Sjöström 1992; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

Stilbeenin tyypillisin muoto on pinosylviini, joka on 1,2-difenyylieteenin johdannainen. Stilbeenit voivat esiintyä vapaina tai vesiliukoisina glukosideina. Mänty sisältää erityisen paljon stilbeenejä, joilla on vaikutusta puun väriin sekä aurinгонvalon aiheuttamaan puun tummumiseen. (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977; Sjöström 1992; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

Lignaanit muodostuvat kahdesta fenyylipropaaniyksiköstä ja niitä on erityisesti oksa- ja sydänpuussa (Sjöström 1992; Jääskeläinen & Sundqvist 2007).

Hydrolysoituvat tanniinit nimensä mukaisesti hydrolysoituvat helposti, jolloin vapautuu gallus- tai ellagihappoja ja sokereita. Koostumukseltaan nämä tanniinit ovat parkkihapon sekä monosakkaridien muodostamia estereitä. (Sjöström 1992; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

Flavonoidit esiintyvät stilbeenien tavoin vapaina tai glukosideina. Rakenteeltaan flavonoidit ovat trisyklisia. Flavonoidien entsymaattiset muutokset tapahtuvat hyvin helposti. (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977; Sjöström 1992.)

Kondensoituneet tanniinit ovat flavonoidien johdannaisia, joita esiintyy koivun ja eukalyptuksen kuoressa (Sjöström 1992).

2.2.5 Epäorgaaniset yhdisteet

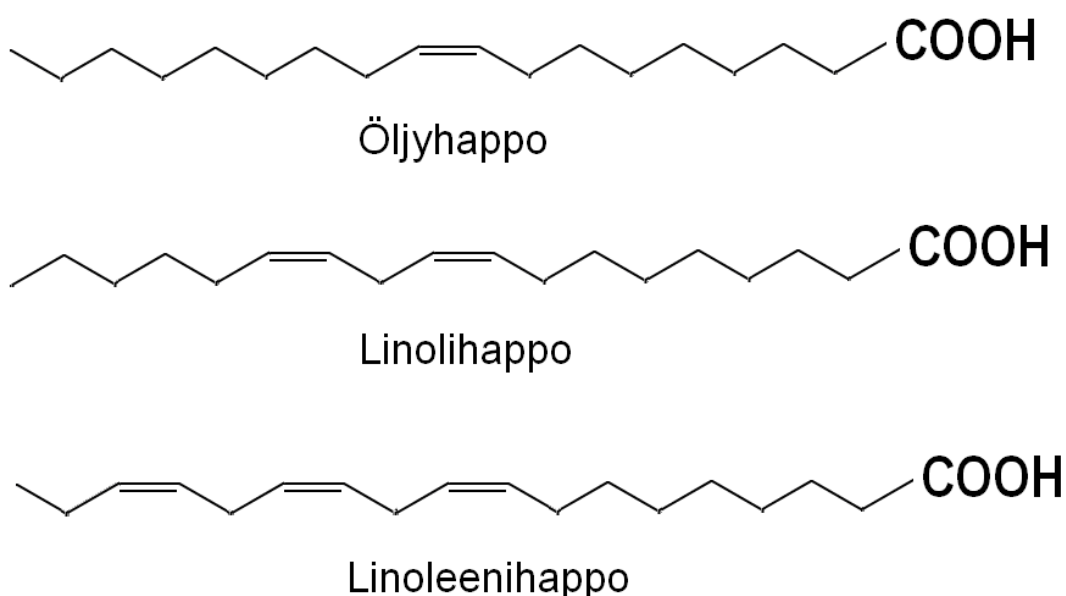
Orgaanisten yhdisteiden lisäksi puu sisältää pienen määrän (<1 %) epäorgaanisia yhdisteitä. Trooppisissa puissa epäorgaanisia aineita on enemmän. Epäorgaaniset aineet esiintyvät suurimmaksi osaksi puun neulasissa, lehdistä ja kuoressa. Rungossa epäorgaanisia yhdisteitä esiintyy erittäin pieniä määriä parenkyymisoluisissa. (Sjöström 1992; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

Yleisimmät epäorgaaniset aineet puussa (yli 100 ppm) ovat kalsium, kalium ja magnesium. Puussa esiintyy myös pieniä pitoisuuksia (alle 100 ppm) muita epäorgaanisia yhdisteitä kuten mangaania, natriumia, fosforia, ja rautaa. Epäorgaanisten aineiden erottaminen puusta pesemällä on erittäin vaikeaa. Pesty massa sisältää yleensä lähes yhtä paljon epäorgaanisia aineita kuin puuraaka-aine. Raskailla alkuaineioneilla, kuten mangaanilla ja raudalla on vahingollinen vaikutus sellun valkaisuun. (Sjöström 1992; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

2.3 Koivun uuteaineet

Koivun uuteaine koostuu rasvoista, vahoista ja steroleista. Rasvahappojen esterit kattavat noin 65 % koivun uuteaineesta, ja neutraaliaineet noin 30 %. Koivun

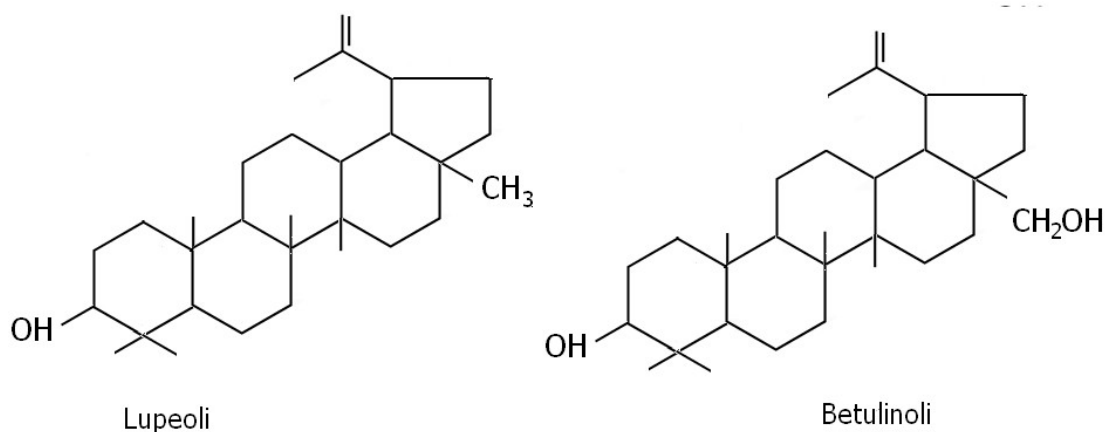
uuteaine ei sisällä hartsihappoja ja vain hyvin vähän rasvahappoja. Koivun rasvahapoista suurin osa on tyydyttämättömiä rasvahappoja. Koivun rasvahapot sijaitsevat suurilta osin parenkyymisoluiissa. Tuoreen koivun parenkyymisolujen uuteaine koostuu pääosin öljy-, linoli- ja linoleenihapoista (kuva 2.4). Tuoreessa koivussa vapaita rasvahappoja ei ole ollenkaan. (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977; Ekman & Holmbom 2000; Isotalo 2004.)



Kuva 2.4 Koivun parenkyymisolujen tyydyttämättömät rasvahapot (Ekman & Holmbom 2000)

Keiton alkalisissa olosuhteissa steryyliesterit, rasvahapot, triglyseridit sekä rasvahappojen triterpenyyliesterit vapauttavat liukenevia rasvahapposaippuoita. Osa triterpenyyliestereistä ei hydrolysoidu edes väkevissä alkaalipitoisuuksissa. (Ekman & Holmbom 2000.)

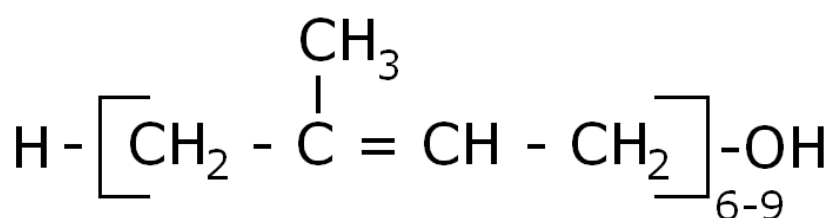
Triterpenoidit ovat laajin ryhmä uuteainekomponenteista. Puissa on kemialliselta koostumukseltaan 1500 erilaista triterpenoidia. Koivulle tyypillisiä triterpenoideja ovat hydroksyyliiryhmän omaavat α - ja β -amyriniit sekä kuvassa 2.5 kuvatut betulinoli ja lupeoli. (Ekman & Holmbom 2000; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)



Kuva 2.5 Koivun yleisimmät triterpenyylialkoholit (Ekman & Holmbom 2000)

Lupeolia ja betulinolia esiintyy eniten koivun ulkokuoressa. Koivun kuoren väri on peräisin kiteisestä betulinolista. Puun kuoren kuivapainosta 15–30 % on betulinolia, itse puu ei sitä sisällä. Huonon kuorinnan seurauksena betulinoli voi esiintyä epäpuhtautena massassa. (Ekman & Holmbom 2000.)

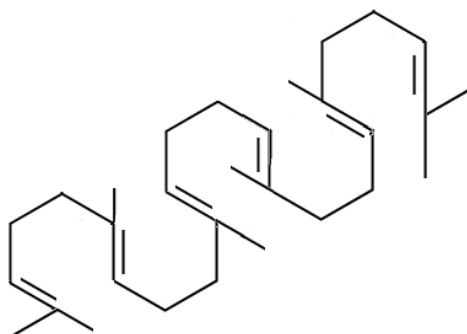
Koivun rasvahappoestereissä esiintyy betulaprenoleiksi kutsuttuja polyterpenoideja. Betulaprenolit ovat rakentuneet 6–9 isopreeniyksiköstä. (Kuva 2.6) (Ekman & Holmbom 2000.)



Kuva 2.6 Betulaprenolien rakenne (Ekman & Holmbom 2000)

Betulaprenoleilla on hyvin hydrofobinen luonne, minkä vuoksi niiden muuttaminen vesiliukoiseen muotoon on vaikeaa, ja ne poistuvat pesuvaiheessa huonosti. (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977).

Kuvassa 2.7 esiintyvä skvaleeni on koivulle hyvin tyypillinen hiilivety-yhdiste.



Skvaleeni

Kuva 2.7 Terpeeneihin kuuluva skvaleeni (Jääskeläinen & Sundqvist 2007)

Niin triterpenoidit kuin sterolitkin ovat kehittyneet skvaleenista. Sterolit sekä steryyliesterit esiintyvät parenkyymisoluisissa. Sitosteroli on yleisin steroli lehtipuissa ja sykloartenolia esiintyy myös paljon. (Ekman & Holmbom 2000; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

Koivun saippuoituvien ja neutraaliaineiden suhde on noin 1–2. Tämä aiheuttaa ongelmia koivun jalostamisessa selluksi. Jotta uuteaineet saataisiin poistumaan keitossa tapahtuvien reaktioiden avulla, tulisi saippuoituvien ja neutraaliaineiden suhteen olla vähintään kolme (3). Männyllä tämä suhde on noin kymmenen (10), ja sen takia mäntykeitossa esiintyy kaikista puulajeista vähiten uuteaineongelmia. (Ekman & Holmbom 2000.)

Tuoretta koivua keitetäessä parenkyymisolujen, voimakkaasti hydrofobinen, uuteaine muodostuu pallomaiseksi alkalilla käsiteltäessä. Tämä muodonmuutos vaikeuttaa estereiden hydrolysoitumista, koska pallomainen uuteaine ei pääse ulos koivun ahtaasta parenkyymisolusta. Puun kuivuessa uuteaineen hydrofobisuus laskee ja liukenevat uuteainepartikkelit pienenevät mikä parantaa uuteaineiden peseytyvyyttä massasta. (Ekman & Holmbom 2000.)

3 MASSAN PESU

Pesussa erotetaan keiton aikana syntynyt liemi massasta. Tätä lientä kutsutaan jäteliemeksi. Jäteliemi sisältää orgaanisia ja epäorgaanisia aineita eli keittokemikaaleja ja keiton aikana liuennutta puuainesta. Jäteliemen erotuksella saavutetaan monia hyötyjä. Ensinnäkin massasta saadaan mahdollisimman puhdas jatkojalostusta varten. Erotetusta jäteliemestä saadaan talteen kemikaaleja, joita voidaan regeneroinnin jälkeen käyttää uudestaan. Keittoliemessä oleva liuennut puuaines käytetään polttoaineena energiantuotannossa. Hyvällä erotuksella säästetään myös luontoa vähentämällä jätevesiin liukenevan orgaanisen aineen määrää. (Häggblom & Ranta 1966; Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1984; Seppälä, Klemetti, Kortelainen, Lyytikäinen, Siitonen & Sironen 2005.)

Liemi esiintyy massassa joko vapaana tai sidottuna nesteinä. Vapaana oleva neste on sekoittunut kuituihin tai kuitukimppuihin. Kuitujen ja kuitukimppujen pinnalla tai sisällä oleva neste on sidottua. Vapaa nesteosa on helposti poistettavissa joko syrjäyttämällä tai laimennus-sakeutuspesulla. Sidotun nesteosan poistaminen vaatii diffuusion ja kapillaarivirtauksen. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1984; Seppälä ym. 2005.)

3.1 Syrjäytyspesu

Syrjäytyspesussa pesunestelisäys työntää pois massassa olevan nesteen jäädessä massaansa syrjäytetyn nesteen tilalle. Syrjäytyspesussa pesuneste ja syrjäytettävä neste sekoittuvat jonkin verran toisiinsa. Syrjäytettävä neste tulisi kuitenkin saada ulos mahdollisimman väkevänä. Syrjäytys ei myöskään ole yhtä tehokas kaikissa massakerroksen osissa, koska epätasainen täyttö aiheuttaa eroja kerroksen läpäisykykyyn. Parhaimman mahdollisen pesutuloksen saamiseksi tulisi pesunesteen tiheyden olla syrjäytettävää lientä pienempi. Tiheyden laske-
miseksi on hyvä käyttää niin lämmintä pesunestettä kuin mahdollista. Hyvän pesun edellytys on saada syrjäytettävä neste erotettua mahdollisimman hyvin, ilman turhaa laimentamista. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1984.)

Pesurilta haihduttamolle lähtevää syrjäytettyä nestettä kutsutaan heikkomustali-
peäksi. Pesulipeäksi kutsutaan pesuun käytettävää lipeää, joka on kuiva-aine
pitoisuudeltaan heikkomustali-
peää alhaisempi. (Metsäteollisuuden työnantaja-
liitto 1984.)

3.2 Laimennus-sakeutuspesu

Kuituihin sitoutunutta nestettä ei voida poistaa syrjäyttämällä tai puristamalla.
Sitoutunut neste siirtyy ulkopuoliseen nesteeseen diffuusioilmiön avulla. Kon-
sentraatioero kuidun sisä- ja ulkopuolella määrää diffuusioilmiön nopeuden. Dif-
fuusio-olosuhteet luodaan laimentamalla massaa puhtaammalla pesuliemellä,
mikä vähentää liemen väkevyyttä massassa. Laimennuksen jälkeen pyritään
mahdollisimman pitkään viipymäaikaan ennen massan saostamista. (Seppälä
ym. 2005.)

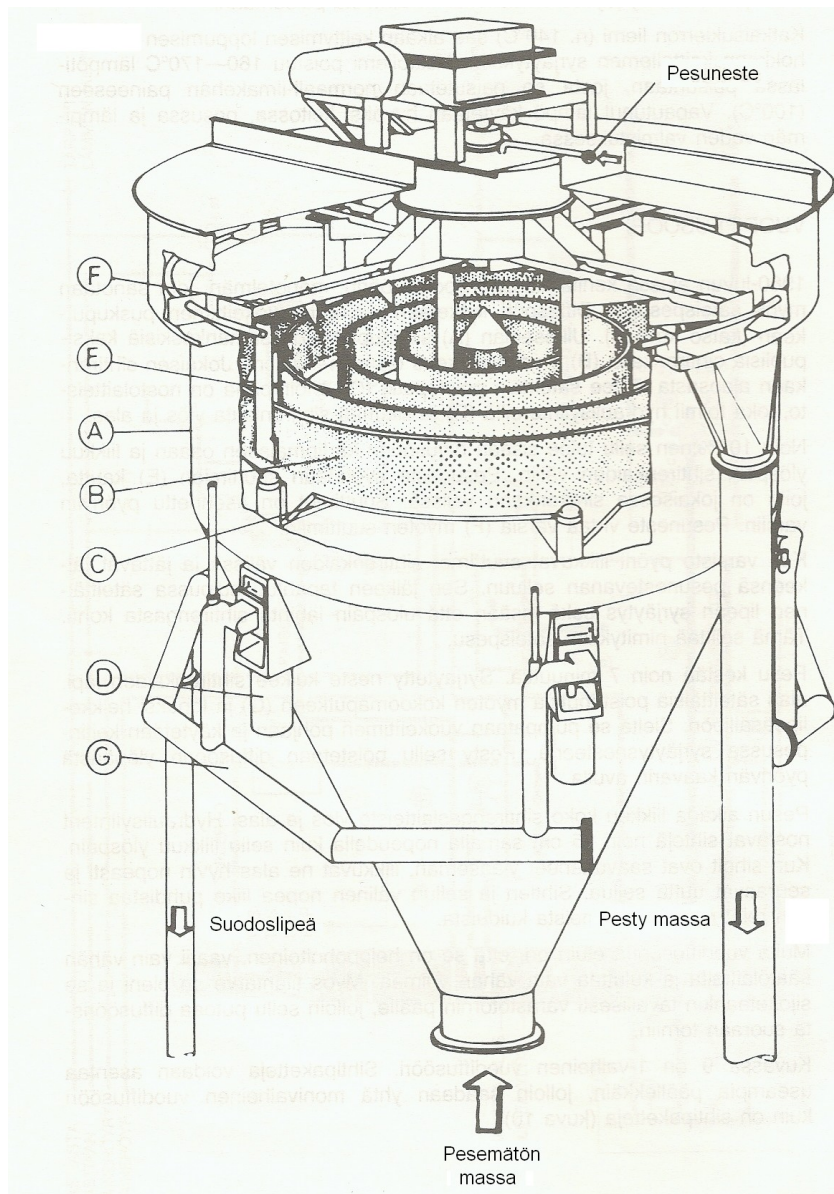
3.3 Vuopesuri

Vuopesurilla tarkoitetaan heti vuokeittimen jälkeistä pesua. Massa johdetaan
suoraan keittimen puskuputkesta vuopesurille. Tämä yhdistelmä estää kaasujen
ulos pääsyn, jolloin vältetään pahanhajuisia kaasuja ja vaahtoamista. Yleisin
käytössä oleva vuopesuri on atmosfäärinen pesudiffusööri. (Seppälä ym. 2005.)

Atmosfäärinen pesudiffusööri

Ensimmäinen pesudiffusööri otettiin käyttöön Ruotsissa 1965. Tyypillisiä piirteitä
pesudiffusöörille ovat tehokas pesu, alhainen energiankulutus ja yksinkertainen
toiminta. Atmosfäärinen pesudiffusööri toimii atmosfäärisessä paineessa ja sen
pääperiaate on syrjäytyspesu. Tehokas pesutulos saavutetaan korkean pesu-
lämpötilan, pitkän viiveajan, hyvän syrjäytyksen ja ilmatiiviiden olosuhteiden an-
siosta. Sakeutus tai laimennus ei ole tarpeen, koska koko pesu tapahtuu keski-
sakeudessa. Pesurissa vallitsevien olosuhteiden johdosta vaahdonestoaineille
ei ole tarvetta. (Pikka ym. 2000.) Nykyisin pesudiffusöörejä valmistetaan kolmea

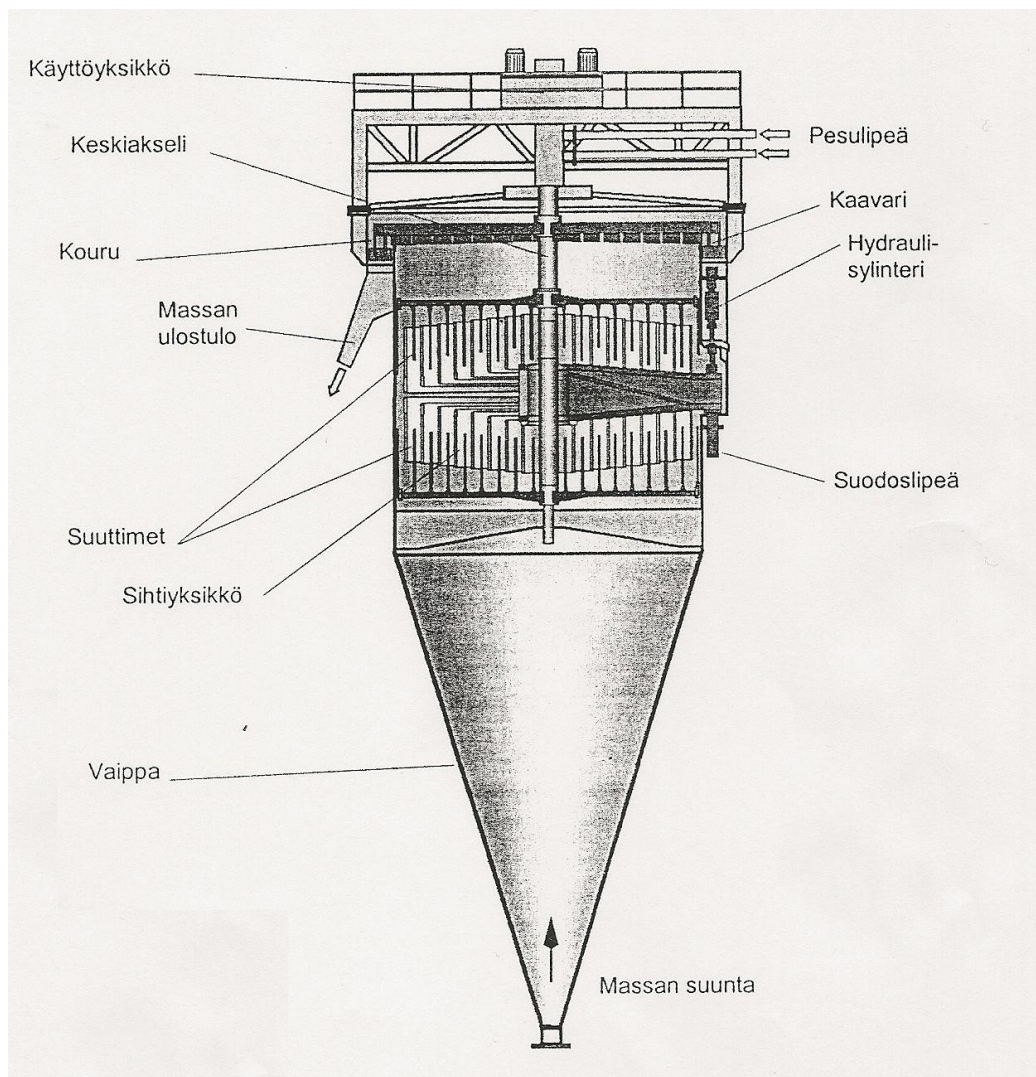
eri tyyppiä, yksivaiheisia pesureita yhdellä tai kahdella sihtiosalla ja kaksivaiheisia pesureita kaksoissihtiosalla (Seppälä ym. 2005).



Kuva 3.1 Yksivaiheinen Kamyrin vuodiffusööri (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1984)

Kuvasta 3.1 nähdään, että pesudiffusöörin vaippa (A) on sylinterin muotoinen ja siinä on kartiomainen pohja josta noin 10 % sakeudessa oleva massa syötetään sisään. Massa jakautuu kartiomaisen muodon vuoksi tasaisesti koko poikkipinnanalueelle. Massa liikkuu pesurissa ylöspäin kaksipuolisten sihtirenkaiden (B) väliin. Sihtipakettia liikutetaan ylös ja alas hydraulisin sylinterein (D). Pesuliipeä virtaa varsia (F) pitkin sihtirenkaiden välissä pyöriviin suuttimiin (E), josta se lisätään massan joukkoon. Syrjäytynyt neste kulkee sihtirenkaisiin kiinnitettyjä

säteissuuntaisia suodosvarsia (C) pitkin kokoomaputkeen (G), josta se johdetaan lopulta heikkolipeäsäiliöön. Pesty massa poistuu pesurin yläpäästä pyörivän kaavarin avulla. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1984; Kvaerner Pulping 2003.)



Kuva 3.2 Kvaernerin 2-vaihe pesudiffusööri (Kvaerner Pulping 2003)

Useampia sihtipaketteja voidaan asentaa päällekkäin, kuten kuvassa 3.2 Kvaernerin 2-vaihe pesudiffusöörissä, jossa on kaksi sihtipakettia päällekkäin. Tällöin massasta syrjäytetään nestettä joka sihtipaketissa. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1984.)

3.4 Pesusuotimet

Pesusuotimissa suodatus tapahtuu paineen alaisena. Suodatuksessa imu tai paine syntyy nestepatsaan avulla tai vaihtoehtoisesti se aikaansaadaan pumpulla. Syntynyt imu tai paine työntää massassa olevaa nestettä suodattimen läpi. Itse massa saostuu suotimelle, jolloin suodatusvastus kasvaa massakakun kasvaessa. Rumpusuotimet soveltuvat tämän takia parhaiten pesusuotimiksi, koska niistä massakakku on nopeasti poistettavissa. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1984; Seppälä ym. 2005.)

Rumpusuotimessa, viiralla tai reikälevyllä päällystetty, rumpu pyörii altaassa, johon pumpataan massaa 1–10 %:n sakeudessa. Rummun pyöriessä sen pinnalle muodostuu massakerros, josta paine-eron avulla erotetaan neste rummun sisäosaan. Neste poistetaan rummusta, joko molemmista tai vain toisesta päästä. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1984; Seppälä ym. 2005.)

Massakerroksen noustua rummun mukana ulos altaasta siihen jaetaan mahdollisimman tasaisesti lämmintä pesunestettä. Liemi syrjäytyy massasta paine-eron vaikutuksesta. Massasta ei kuitenkaan eroteta rummulla kaikkea nestettä, vaan pyritään pitämään pumppaussakeus seuraavaa massankäsittelyvaihetta varten. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1984; Seppälä ym. 2005.)

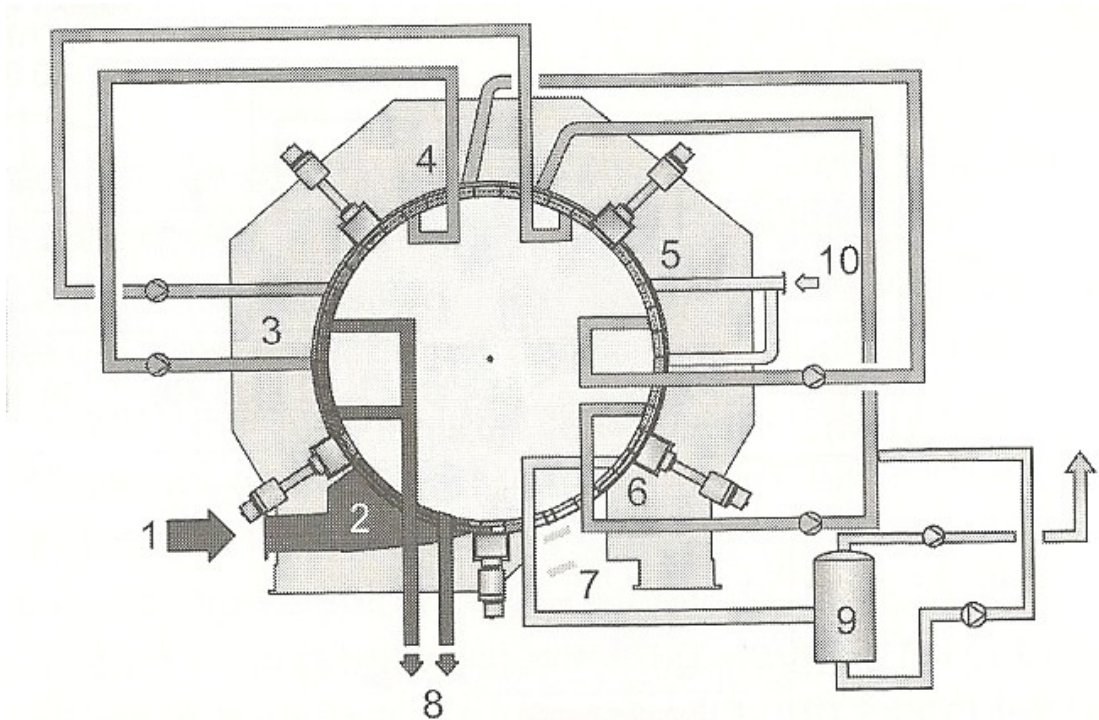
Paine-erotekniikan mukaan rumpusuotimet ovat jaettavissa kolmeen eri perustyyppiin: itse imeviin lokerosuotimiin, imusuotimiin ja painesuotimiin. Nykyisin käytössä on hyvin paljon painesuotimia. Imusuotimia käytetään pääsääntöisesti pesun viimeisessä vaiheessa loppusaostimina. (Seppälä ym. 2005.)

DD-pesuri

Painesuotimista yleisin on 1980-luvulla kehitetty DD-pesuri, eli Drum Displacer. DD-pesureita käytetään ruskean massan pesuun, happivaiheen pesuun ja valkaisussa eri vaiheiden pesussa. DD-pesureita onkin yleensä useampia kytkettynä sarjaan, jolloin pesu voidaan suorittaa ns. vastavirtaperiaatteella. Vastavirtaperiaate tarkoittaa käytännössä sitä, että joka seuraavalla pesurilla massa pes-

tään puhtaammalla pesunesteellä, ja syntyvä pesusuodos johdetaan edellisen vaiheen pesunesteeksi. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1984; Pikka ym. 2000.)

Yhdessä DD-pesuri yksikössä pesu voidaan suorittaa 1–4 pesuvaiheessa. Kuvassa 3.3 on kuvattu kolmivaiheisen DD-pesurin toimintaperiaate.



Kuva 3.3 3-vaiheinen DD-pesuri (Pikka ym. 2000)

Kuvassa 3.3 massa syötetään (1) pesurille 3–10 % sakeudessa ja 10–50 kPa:n paineessa. Altaassa (2) tapahtuu massan saostuminen rummun pinnalle. Kolmessa eri pesuvaiheessa (3,4 ja 5) massaan johdetaan pesunestettä. Pesu tapahtuu vastavirtaperiaatteella. Kolmannelle pesuvaiheelle (5) johdetaan puhtain pesuneste (10), joka pesuvaiheen läpi käytyään suodos johdetaan toiselle pesuvaiheelle (4) pesunesteeksi ja toisen pesuvaiheen suodos taas ensimmäisen pesuvaiheen (3) pesunesteeksi. Vapaavyöhyke (6) on ennen massakakun erotusta. Vapaa vyöhykkeellä katkaistaan rummun paineen vaikutus massakakuun ja avataan tyhjiö niin, että normaali-ilmanpaine pääsee vaikuttamaan. Tämä helpottaa paineilmalla tapahtuvaa massakakun erotusta (7). Vapaavyöhykkeen suodos (9) johdetaan joko takaisin pesuun tai kuitusuotimelle. Rum-

mun sisälle johdetut pesusuodokset (8) ohjataan rummun päistä pois. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1984; Pikka ym. 2000.)

DD-pesurin on useita etuja. Ensinnäkin yhdellä rummulla voidaan suorittaa useita pesuvaiheita. Sillä voidaan myös hydraulisesti paineistetun toimintaperiaatteen takia ajaa kuumiakin massoja. DD-pesurilla on myös alhainen energian kulutus ja sen ilmattomasta pesusta johtuen vaahdonestoaineen tarve on minimaalinen. (Seppälä ym. 2005.)

4 UUTEAINEIDEN REAKTIOT

Tavallisimpia uuteaineiden aiheuttamia ongelmia sellun ja paperin valmistuksessa ovat pihkasaostumat prosessissa sekä tummumat, haju ja maku lopputuotteessa (Allen 2000). Taulukoissa 4.1 ja 4.2 on esitelty uuteaineiden aiheuttamia häirtatekijöitä.

Taulukko 4.1 Lipofiilisten uuteaineiden häirtavaikutukset sellun ja paperin valmistuksessa (Holmbom 1999)

Vaikutus	Yleisimmät aiheuttajat
Vaahoaminen	Harts- ja rasvahapposaippuat
Saostuminen sellutehtaalla	Rasvahappojen Ca-saippuat, steryyli esterit, hiilihydraatit
Saostumat mekaanisen massan valmistuksessa	Kaikki pihka-aineet, eritoten triglyseridit ja rasvahapot
Häiriöt märänpään kemiassa	Colloidiset pihka pisarat, pääosin muodostuneet triglyserideistä ja rasvahapoista
Jäteveden myrkyllisyys	Hartsihapot, diterpeni aldehydit ja alkoholit, sterolit

Taulukko 4.2 Lipofiilisten uuteaineiden häirtavaikutukset lopputuotteeseen (Holmbom 1999)

Vaikutus	Yleisimmät aiheuttajat
Huonempi lujuus	Triglyseridit ja rasvahapot
Huonempi veden absorbanssi	Kaikki hydrofobiset aineet
Alempi kitka	Rasvahapot, triglyseridit
Haju ja maku	Tyydyttymät rasvahapot
Allergiset reaktiot	Hapettuneet hartsihappo tuotteet

Jotta näitä haittavaikutuksia pystyttäisiin estämään, on erittäin tärkeää tuntea puussa tapahtuvat uuteaineiden reaktiot. Tässä työssä keskitytään puun kaadon jälkeen alkaviin uuteaineiden reaktioihin.

4.1 Uuteaineet varastoinnissa

Elävissä puissa vapaita rasvahappoja esiintyy vain vähän. Rasvahapot alkavat vapautua triglyserideistä heti puun kaaduttua, ja tyydyttymättömät rasvahapot hapettuvat ilman hapen kanssa. (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

Koivutukkien varastoinnissa hallitseva reaktio on triglyseridien hydrolyysi, joka jatkuu niin kauan kuin runko pysyy kosteana. Hydrolyysin nopeuteen vaikuttaa lämpötila. Hakekasassa, jossa lämpötila saattaa kesäisin nousta hyvinkin korkealle, triglyseridien hydrolyysi on hyvin nopeaa etenkin ensimmäisinä viikkoina. Myös hapettava hajoaminen on hakekasassa tukkeja tehokkaampaa. Näin ollen koivun varastoinnin on todettu edesauttavan huomattavasti lipofiilisten uuteaineiden poistoa puuaineksesta niin keitossa kuin pesussa. (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977; Ekman 2000.)

4.2 Uuteaineet keitossa

Rasva- ja hartsihappojen käyttäytyminen sulfaattikeitossa eroaa hyvin paljon neutraaliaineiden käyttäytymisestä. Keiton alkaalisissa olosuhteissa triglyseridit, rasvahapot, streryyliesterit ja osa rasvahappojen triterpenyyliestereistä hydrolysoituvat liukoisiksi natriumsuoloiksi, eli saippuoiksi. Nämä syntyvät saippuat voivat emulgoida neutraaliaineita. (Suomen paperi-insinöörien yhdistys 1977; Ström 2000; Isotalo 2004.)

Taulukossa 4.3 on lueteltu uuteaineiden reaktiot keiton aikana nopeimmasta hitaimpaan (1–3).

Taulukko 4.3 Uuteaineiden reaktiot keiton aikana

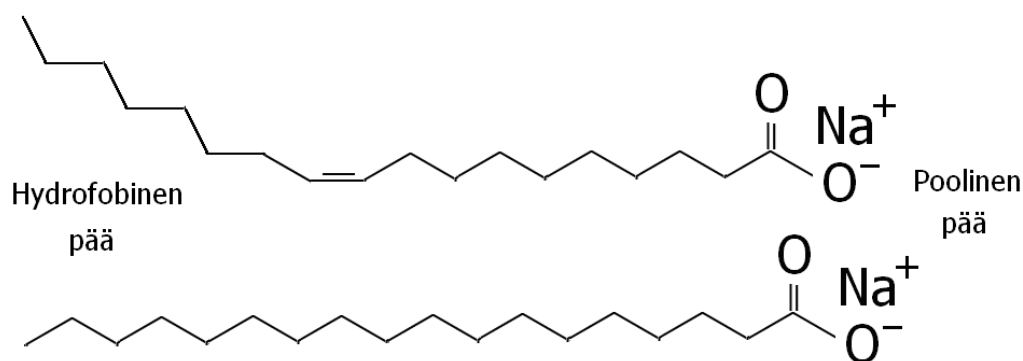
	Lähtöaineet	Lopputuotteet
1	Vapaat (rasva- ja hartsi-) hapot	Na-saippuat
2	Rasvat (pääosin triglyseridit)	Na-saippuat + glyserolit
3	Steryyliesterit	Na-saippuat + sterolit

Reaktioiden nopeuteen vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa vaikuttavan alkalien määrä, keiton lämpötila ja hakepalan paksuus. Steryyliestereiden hitaan reaktion vuoksi on erittäin tärkeää, että vaikuttavaa alkalia on jäljellä vielä keiton loppuvaiheessa. Tämä takaa myös glyserolien täydellisen hydrolysoitumisen. Hydrolysoituneiden rasva- ja hartsihappojen pitoisuuksien kasvaessa alkaa muodostua misellejä, jotka solubilisovat neutraaliaineita. (Back 2000; Rantakari 2000.)

Saippuoitumisreaktioiden lisäksi sulfaattikeiton olosuhteissa tapahtuu jonkin verran tyydyttymättömien rasva- ja hartsihappojen isomeroitumista. Rasvahapoista isomeroituminen on tyypillistä linoli- ja pinoleenihapoille, jotka muuttuvat konjugoituneen kaksoissidoksen sisältäviksi isomeereikseen. Tavanomaisesti hartsihapot ovat hyvin stabiileja keiton ajan, kuitenkin tyypillinen muutos on le-vopimaarihapon isomeroituminen abietiinihapoksi. (Sjöström 1992.) Isomeroitusreaktiossa tyydyttymättömät rasvahapot muuttavat konfiguraatiotaan *cis*-muodosta *trans*-muotoon (Rantakari 2000).

4.2.1 Pinta-aktiiviset aineet

Pinta-aktiivisilla aineilla tarkoitetaan amfifiilisiä molekyylejä, joilla on sekä poolinen hydrofiilinen osa että pooliton hydrofobinen osa (Kuva 4.1). Uuteaineiden hydrolysoitumisen myötä syntyvät natriumsaippuat ovat näitä amfifiilisiä molekyylejä. (Roberts, Österlund & Axberg 1976; Rantakari 2000.)



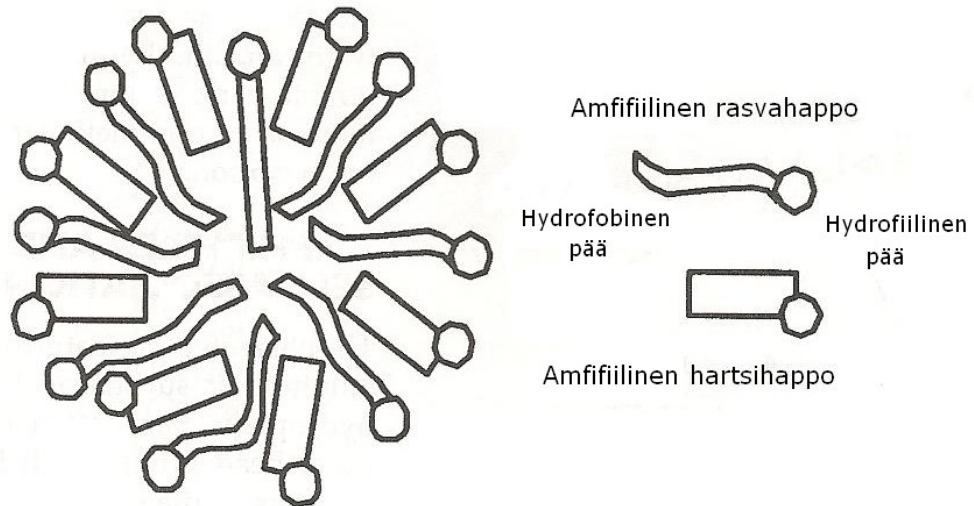
Kuva 4.1 Esimerkkejä rasvahapposaippuoiden rakenteesta (Stenius 2000)

Amfifiilisen molekyylin hydrofobinen pää on yleensä 6–20 hiiliatomista muodostunut suora tai taipunut hiilivetyketju. Tämä ketju on liittynyt hydrofiiliseen päähän, joka voi olla anioninen, kationinen, amfoteerinen tai ioniton. (Stenius 2000.) Hiilivetyketjussa tulee olla vähintään viisi hiiliatomia, jotta molekyylin hydrolysoituminen saippuaksi onnistuu (Roberts ym. 1976).

Amfifiilisilla molekyyleillä on tapana tiivistyä rajapinnoille, jolloin molekyylin hydrofobinen pää on suuntautunut ilmafaasiin ja hydrofiilinen pää nestefaasiin. Näin ollen pinta-aktiiviset aineet vähentävät pintajännitystä absorboitumalla voimakkaasti rajapinnalle. (Stenius 2000; Ström 2000.)

4.2.2 Misellien muodostuminen

Misellit muodostuvat, kun pinta-aktiiviset aineet yhdistävät hydrofobiset päänsä yhteen. Misellin ulkokuori saa näin ollen hydrofiilisen olemuksen, ja misellin keskusta jäävät poolittomat hydrofobiset päät. (kuva 4.2) (Stenius 2000; Ström 2000.) Misellit muodostuvat 60–100 molekyylistä. Mitä korkeampi ionivahvuus liuoksessa on, sitä suurempia misellejä muodostuu. (Ödberg, Forsberg, McBride, Persson, Stenius & Ström 1985.)



Kuva 4.2 Rasva- ja hartsihapposaippuoiden muodostama sekamiselli (Ström 2000)

Liuoksessa, joka sisältää useampia eri amfifiilejä, muodostuu sekamisellejä. Sekamisellit sisältävät eri saippuoiden amfifiilejä, kuten kuvassa 4.2. rasva- ja hartsihapposaippuat. (Ström 2000)

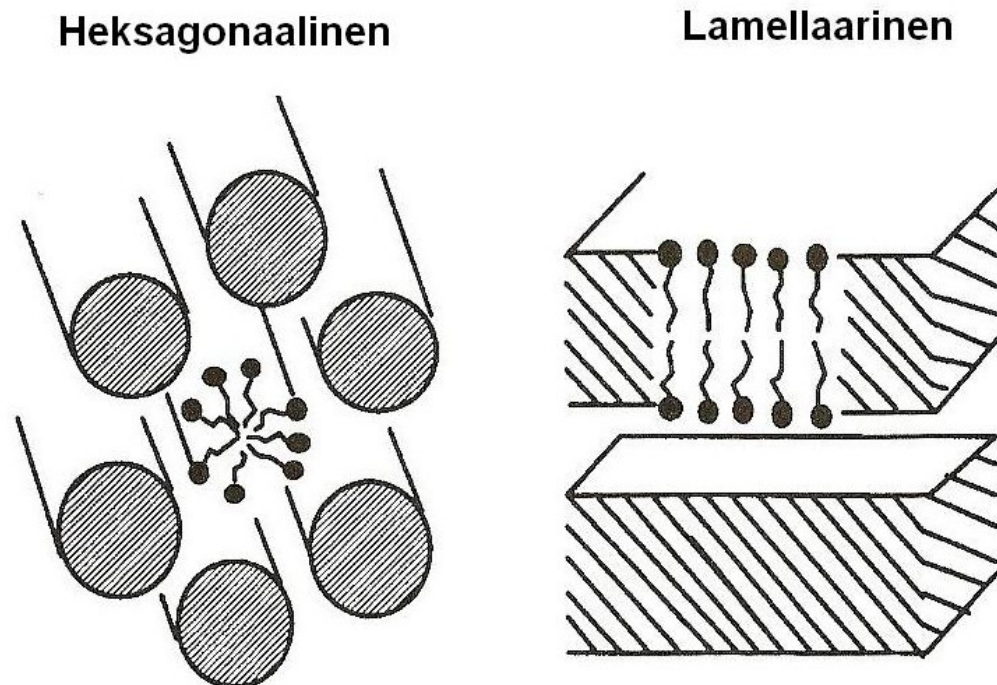
Misellin muodostuminen tapahtuu, kun amfifiilien konsentraatio ylittää tietyn tason. Tätä tasoa kutsutaan kriittiseksi misellinmuodostuskonsentraatioksi, cmc (critical micelle concentration). Alhaisempi cmc on edullinen neutraaliaineiden liukenemisen tehostamiseksi keiton ja pesun aikana. Cmc:tä voidaan laskea alentamalla lämpötilaa, nostamalla ionipitoisuutta ja vähentämällä hydrofobisuutta. Ionipitoisuutta voidaan nostaa lisäämällä liuokseen elektrolyyttejä eli suoloja. Suolojen koostumuksella ei ole todettu olevan merkitystä cmc:n laskuun, ainoastaan suolojen määrällä. Pinta-aktiivisen aineen hydrofobisuus on verrannollinen hiilivetyketjun pituuteen, mitä pidempi hiilivetyketju amfifiilillä on, sitä alhaisempi on cmc. (Ström, Stenius, Lindström & Ödberg 1990; Rodriguez & Sca-mehorn 1999; Rantakari 2000; Stenius 2000; Ström 2000.)

Hydrofobisen hiilivetyketjun kontakti liuokseen vähenee huomattavasti misellinmuodostuksessa. Yhteys on kuitenkin olemassa niin kauan, kunnes amfifiilien hydrofiiliset päät ovat täydellisesti peittäneet hydrofobisen ytimen. Tämän takia misellin mitat riippuvat amfifiilisten molekyylien pituudesta. Sekamiselleissä hydrofobinen ydin on peittynyt paremmin kuin ”puhtaissa” miselleissä, koska seka-

missellien amfiilit ovat eripituisia. Tämän takia sekamisellien liukoisuus on ”puhtaita” misellejä parempi. (Ström 2000.)

4.2.3 Nestekiteiden muodostuminen

Misellit esiintyvät pallomaisen muodon lisäksi myös sauvamaisina ja levymäisinä nestekiteinä (Kuva 4.3). Pallomainen miselli syntyy yleensä juuri cmc:n yläpuolella. Nestekiteiset faasit syntyvät cmc:n kasvaessa. (Rantakari 2000; Ström 2000.)



Kuva 4.3 Esimerkit nestekidefaasin sauvamaisesta sekä levymäisestä muodosta (Ström 2000)

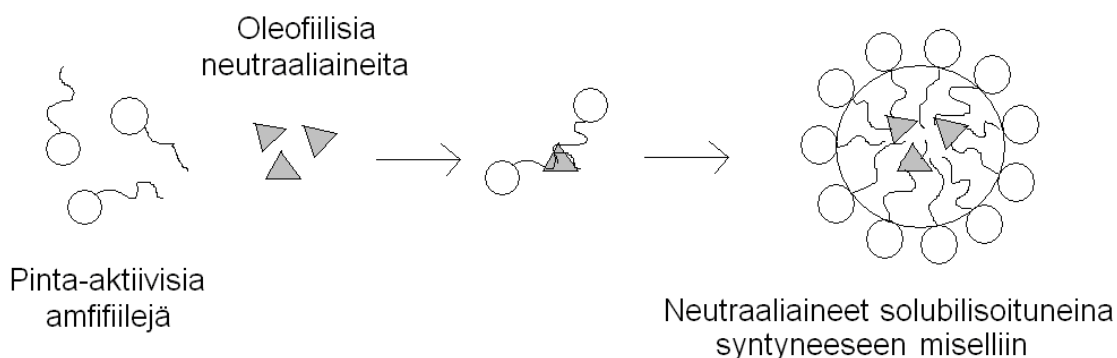
Nestekide on erillinen faasi, joka on tasapainossa amfiileistä muodostuneiden misellien kanssa. Konsentraation kasvaessa misellit alkavat muodostua sauvoiksi, jotka kerääntyvät heksagonaaliseen muotoon, näin syntyy sauvamainen nestekidefaasi. Konsentraation yhä kasvaessa heksagonaalinen nestekidefaasi muuttuu lamellimaiseksi nestekidefaasiksi. (Palonen, Stenius & Ström 1982; Rantakari 2000.) Lamellisessa muodossa amfiilien hiilivetyketjut ovat suuntautuneet toisiinsa päin, muodostaen levymäisen alueen mihin muut hydrofobiset

aineet voivat dissosioitua. Levyjen välillä on nestekerros, johon taas hydrofiiliset aineet dissosioituvat. (Ström 2000.) Mikäli konsentraatio vielä jatkaa kasvuaan, lamellaariset nestekiteet muuttuvat käänteisiksi misellisauvoiksi ja miselleiksi, jolloin poolinen liuos on kapseloituna misellin sisällä (Roberts ym. 1976; Palonen ym. 1982; Rantakari 2000).

Miselliliuokset ja nestekidefaasit muodostuvat vain tietyllä lämpötila-alueella, joka on huomattavasti amfiiliin sulamislämpötilaa pienempi. Tätä lämpötila-aluetta kutsutaan Krafftin lämpötilaksi. Krafftin lämpötila on jokaiselle amfiilille ominainen. Amfiiliin hiilivetyketjut ”sulavat” Krafftin lämpötilan yläpuolella ja niistä tulee kiteistä muotoa liikkuvaisempia. Sulamisen ansiosta alkaa vuorovaikutus amfiiliin hydrofiilisten päiden ja liuoksen välillä. Vuorovaikutus johtaa lopulta turpoamiseen veden kanssa, jolloin muodostuu nestekidefaasi. (Rodriguez & Scamehorn 1999; Stenius 2000.) Nestekiteillä on taipumus absorboitua vähitellen kiinni kuituun lämpötilan laskiessa (Ström 2000).

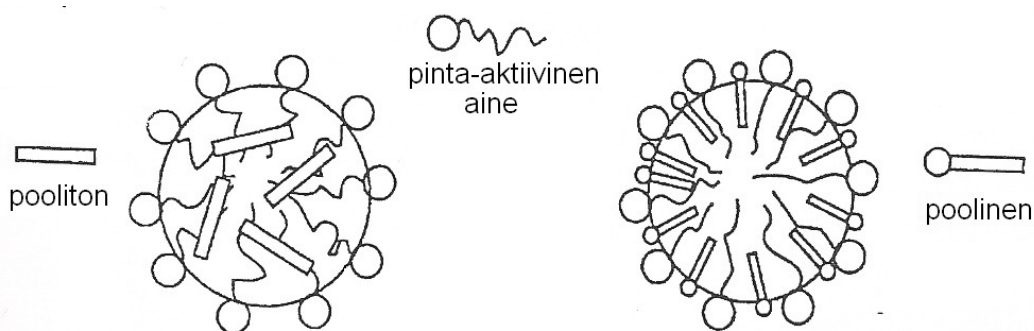
4.2.4 Solubilisaatio

Solubilisaatiolla tarkoitetaan jonkun aineen liukenemista toiseen aineeseen. Esimerkiksi neutraaliaineen solubilisoituminen pooliseen liuokseen tapahtuu, kun amfiiliin hydrofobiset päät ympäröivät neutraaliaineen, eli oleofiilisen molekyylin. Cmc:n ylittyttyä amfiilit kerääntyvät miselliksi niin, että hiilivetyketjuissa kiinni olevat neutraaliaineet jäävät misellin ytimeen. Näin ollen misellin sisällä oleva oleofiilinen molekyyli emulgoituu misellin mukana pooliseen liuokseen. (Kuva 4.4) (Rantakari 2000)



Kuva 4.4 Neutraaliaineen solubiloituminen miselliin

Solubilisaatiossa neutraaliaineiden sijoittuminen miselliin riippuu niiden luonteesta (kuva 4.5) (Ström 2000).



Kuva 4.5 Neutraaliaineiden sijoittuminen miselliin solubilisaatiossa (Ström 2000)

Pooliset yhdisteet, kuten alkoholit ja sterolit, solubiloituvat hydrofiilisestä päästään amfiiliin tapaan misellin kuorelle. Poolittomat yhdisteet, kuten alkaanit, solubiloituvat misellin ytimeen. (Ström 2000.)

Misellien solubiloitokyky on myös tärkeä tekijä neutraaliaineiden poistamiseksi massasta. Tutkimukset ovat osoittaneet että rasva- ja hartsisaippuoiden sekamisellien solubiloitokyky on "puhdasta" miselliä parempi. Tämä johtuu siitä, että sekamisellit pysyvät hyvin stabiileina korkeissakin ionipitoisuuksissa. Rasva- ja hartsihapposaippuoiden suhteen tulisi olla hyvin lähellä 1:1–1:2, jotta muodostuisi mahdollisimman stabiileita miselleitä. Mitä stabiilimpi miselli on, sitä suurempi solubiloitokyky sillä on. (Ström ym. 1990; Rantakari 2000; Ström 2000; Björklund Jansson & Wadsborn 2007.) Misellin solubiloitokyvyn on huomattu myös olevan verrannollinen misellin kokoon (Ödberg ym. 1985).

4.2.5 Kalsium keitossa

Kalsium on yksi yleisimpiä saostumien aiheuttajia sulfaattiprosessissa. Yleensä kalsium aiheuttaa kattilakiveä. Kalsiumilla on vahva taipumus muodostaa kalsiumkarbonaattisaostumia kuumilla pinnoilla. Näin ollen kalsiumsaostumia on mahdoton täydellisesti välttää keittimessä ja mustalipeän haihduttamalla. (Rudie 2000.) Sulfaattisellun valmistuksessa kaikista saostumista 38 % on kalsiumkarbonaatin aiheuttamia. Rasva- ja hartsihappojen kalsiumsaippuat muodostavat 30 % saostumista ja uuteaineet 16 %. Loput saostumista muodostuu kuiduista, kvartsista ja muista vähäisistä ainesosista. (Douek & Allen 1980.)

Kalsiumia sulfaattiprosessiin tulee puuraaka-aineesta, valkolipeästä ja pesuissa käytettävästä vedestä. Suurin osa, 80 %, kalsiumista tulee keittoon puun mukana. Puun kalsiumpitoisuus on riippuvainen puun osasta ja puulajista. (Douek & Allen 1980.) Puun kuori voi sisältää 10 kertaa enemmän kalsiumia kuin itse puuaines (Rudie 2000). Lehtipuut sisältävät havupuita enemmän kalsiumia (Douek & Allen 1980). Puun kalsium liukenee mustalipeään keiton aikana niin, että mustalipeästä tulee ylikylläinen kalsiumin suhteen (Back 2000).

Valkolipeän mukana keittoon tulee keskimäärin 17 % kalsiumista. Valkolipeän sisältämä kalsium on suurimmilta osin liukenemattomana kiteisen kalsiumkarbonaatin muodossa. (Douek & Allen 1980; Rantakari 2000.) Kalsiumin määrä on hyvin riippuvainen valkolipeän selkeytyksestä (Rudie 2000).

Keitossa suurin osa puun kalsiumista liukenee keittolipeään. Kalsium esiintyy keitossa joko kalsiumkarbonaattina tai kalsiumioneina, joita muodostuu keiton aikana muun muassa hemiselluloosan hapoista. Kalsiumsaippuoiden muodostukseen vaikuttaa voimakkaasti konsentraatio, pH, lämpötila sekä ionipitoisuus. Osa kalsiumsaippuoista solubilisoi rasva- ja hartsihappojen muodostamiin miselleihin, mikä vähentää neutraaliaineiden liukenemista. Keiton lopussa olosuhteiden ollessa alle cmc:n kalsiumsaippuat vapautuvat miselleistä, ja hydrofobisen luonteensa takia saostuvat hyvin nopeasti kuituihin tai muille pinnoille. (Björklund Jansson & Wadsborn 2007.)

4.3 Uuteaineet pesussa

Massaa pestään keiton jälkeen useassa eri vaiheessa, jotta massa olisi mahdollisimman puhdasta jatkojalostusta varten. Massaa pestään keiton, happivalkaisun, lajittelun ja eri valkaisuvaiheiden jälkeen. Koivumassan pesussa mahdollisimman moniosainen pesu on suotavaa, mikäli saippuoituvia komponentteja on lisätty parantamaan uuteaineiden poistoa (Back 2000).

Keiton lopussa suurin osa uuteaineista on liuenneena nestekidemuodossa mustalipeään. Mustalipeän jäähtyessä 60 celsiusasteeseen, siihen liennut uuteaine saostuu kuituihin. Uudelleen liukenemista ei tapahdu ennen kuin ionipitoisuus on laskenut. (Back 2000.)

Pesun tarkoituksena on saada kuituihin saostunut uute uudelleen liukenemaan pesuliemeen. Tärkeitä tekijöitä syrjäytyspesussa ovat syrjäytyslipeän ionivävyys ja lämpötila. Pesun edetessä ja pesunesteen ionipitoisuuden laskiessa, pH:lla ja metalli-ioneilla on suuri vaikutus uuteaineiden peseytyvyyteen. Metallionit reagoivat rasva- ja hartsihappojen kanssa pH:n laskettua. (Back 2000.)

Ionipitoisuuden ja pH:n ollessa korkea uuteaineet ovat nestekidemuodossa ja saostuneet kuitujen pinnalle. Pesun edetessä pH ja ionipitoisuus laskevat, jolloin nestekiteet hajoavat ja saippuat muodostavat jälleen misellejä. Misellit solubilisovat neutraaliaineita, mikä mahdollistaa uuteaineiden poiston pesussa. (Ström 2000.)

Kalsium pesussa

Pesun alussa natriumkonsentraation ollessa suuri kalsiumsaippuoita, kuten kalsiumoletaattia, ei esiinny. Kalsium voi olla myös liuenneena ligniiniin tai sitoutuneena kuitujen ioniryhmiin. (Lindström Ödberg & Stenius 1988.) Pesun edetessä Na-konsentraation ja pH:n laskiessa alkaa saostua liukenemattomia Ca-saippuoita. Kalsiumsaippuat syntyvät kun vapaat kalsiumionit liittyvät rasva- ja hartsihappojen saippuoihin. Hartsihapposaippuat ja niiden kalsiumsaippuat liukene-

vat rasvahappojen saippuoita paremmin. Kuituihin sitoutunut kalsium liukenee hyvin hitaasti pesun edetessä. Ligniinin on todettu parantavan kalsiumsaippuoiden liukenemistä. (Lindström ym. 1988; Back 2000.)

Kalsiumsaippuat ovat halkaisijaltaan noin 0,1–0,2 µm kokoisia partikkeleita, jotka yhdistyvät flokeiksi (Lindström ym. 1988). Ligniini toimii dispergointiaineena vähentäen flokkaantumista. Ligniini kuitenkin peseytyy ennen uuteaineita ja kalsiumia, jolloin pesun lopussa on suotavaa käyttää dispergointiaineita flokkaantumisen estämiseksi. (Lindström ym. 1988; Back 2000.)

Pesuedet sisältävät usein liuennutta kalsiumia, mikä aiheuttaa saostumia varsinkin pesureissa. Pehmeä vesi ei ole kovinkaan haitallinen, mutta jos käytössä on kovaa vettä, aiheuttaa se useammin vakaviakin ongelmia massan pesussa nostamalla kalsiumionien määrää. (Douek & Allen 1980.)

5 KEITTOON LISÄTTÄVÄT SAIPPUOITUVAT LISÄAI- NEET

Jotta keiton ja pesun aikana saavutettaisiin maksimaalinen neutraaliaineiden solubilisaatio, tulee saippuoituvien ja saippuoitumattomien yhdisteiden suhde olla 3:1. Tämän vuoksi koivukeittoon on välttämätöntä lisätä rasva- ja hartsihappoja. (Ström 1990; Ekman & Holmbom 2000.)

Useimmissa pohjoismaisissa tehtaissa käytetään hyvin pitkälti tehtaan omia havupuusta saatavia saippuoituvia yhdisteitä koivukeitossa, kuten havumustalipeää, mäntyöljyä ja hartsisaippuaa. Muualla maailmassa, missä havupuuta ei käytetä raaka-aineena sellunvalmistuksessa, joudutaan muualta ostamaan ja-lostettuja hartsituotteita tai käyttämään vaihtoehtoisia tuotteita, esimerkiksi palmuöljystä saatavaa glyseriiniöljyä. (Back 2000.)

Mustalipeästä saatava mäntyöljy on mustalipeän pinnalle noussutta nestekidefaasina esiintyvää saippuaa eli suopaa (Roberts ym. 1976; Rantakari 2000).

Suopa otetaan yleensä talteen noin 30 % mustalipeästä. Lipeän seistessä suopa erottuu pinnalle ja se poistetaan ylijooksuna. Tämä raakasuopa keitetään rikkihapolla raakamäntyöljyksi. Rikkihappo reagoi keitetäessä natriumsaippuoiden kanssa, jolloin saippuat hajoavat rasva- ja hartsihapoiksi. Raan mäntyöljyn rasva- ja hartsihapot erotetaan toisistaan tislamalla alipaineessa niiden korkean kiehumispisteen takia. Tislamalla saadaan rasvahappoja sisältävää tislattua mäntyöljyä ja hartseja sisältävää hartsijaetta. Hartsisaippuaa saadaan saippuomalla hartsijae uudelleen. (Häggblom & Ranta 1966.)

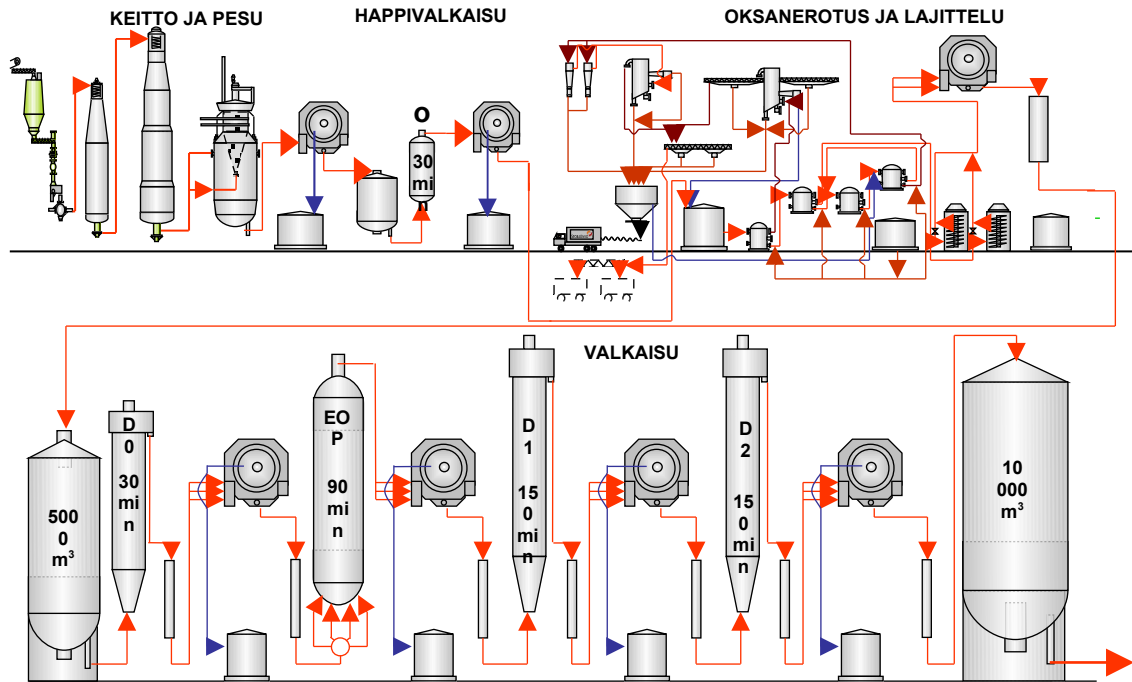
6 KOKEELLINEN OSA

Kokeellinen osuus suoritettiin Stora Enson Imatran tehtaiden Kaukopään sellutehtaan kuitulinja 3:lla kevättalven 2010 aikana. Työssä seurattiin syksyllä 2009 käyttöönotetun havumustalipeän annostelun vaikutusta koivun uuteaineiden peseytymiseen ruskean massan pesussa.

6.1 Kuitulinja 3

Kaukopään sellutehdas käynnistyi vuonna 1935. Nykyinen kuitulinja 3 otettiin käyttöön huhtikuussa 2001. Kuitulinjalla 3 valmistetaan valkaistua koivusellua ja sen tuotantokapasiteetti on 600 000 tonnia vuodessa. Suurin osa, eli noin 80 % käytetystä koivuraaka-aineesta on tuontipuuta. Viereisellä, vuonna 1976 käyttöönotetulla, kuitulinja 2:lla valmistetaan valkaistua mäntysellua. Havulinjan mustalipeää käytetään koivulinjan keitinpesussa.

Kuitulinja toimii keskisakeudessa (~10 %) lukuun ottamatta lajittamoa, jota ennen massa laimennetaan (~5 %). (Kuva 6.1)



PHa 09/04

Kuva 6.1 Prosessikaavio, kuitulinja 3

Jatkuvatoiminen keitin sisältää hi-heat keitinpesun. Keittimen puskuputki on kytetty atmosfääriseen 2-vaihe pesudiffusööriin. Suljettu järjestelmä on ympäristöystävällinen sekä tehokas. Vuopesun jälkeen massa pestään vielä DD1-pesurilla ennen happivaihetta. Happivaiheen jälkeen massa pestään DD2-pesurilla ja laimennetaan pumpattavaksi lajittamolle. Lajittamon läpäissyt aksepti kulkee painesaostimien kautta DD3-pesurille pestäväksi ennen valkaisu. Rejekti johdetaan oksanerotuksen kautta takaisin imeytystorniin ja keittoon. Valkaisu tapahtuu klooridioksidivalkaisuna neljässä vaiheessa. Valkaisusekvenssi on D0 – EOP – D1 – D2. Massaa pestään DD-pesureilla, joka valkaisu vaiheen jälkeen.

6.2 Koeajot

Koeajoja suoritettiin kolme, jonka lisäksi referenssiajo kuvaamaan lähtötasoa. Koeajojen jälkeen palattiin takaisin referenssitilalle. Vuopesurin rikkouduttua ensimmäisen koeajon jälkeen, loput ajot suoritettiin ohittamalla vuopesu kokonaan.

Kuitulinja 2:n keittimen paisunnasta tulevaa havumustalipeää oli aikaisemmin syötetty tuotantonopeudesta riippumatta tasaisesti 10 dm³/s keitinpesulipeäsäiliöön. Koeajoja varten laskettiin syöttömäärät eri tuotantonopeuksille havumustalipeän kuiva-aineeseen suhteutettuna (Liite 1). Referenssitasoksi määritettiin aikaisemmin prosessiin syötetyn kuiva-ainemäärän keskiarvo 75 kg/ADt. Ensimmäisessä koeajossa kuiva-ainetta syötettiin 50 kg/ADt. Toisessa ja kolmannessa koeajossa kuiva-ainetta syötettiin 100 kg/ADt. Toisesta koeajosta poiketen kolmannessa koeajossa pesuun menevän hartsisaippuan määrää vähennettiin -1 kg/ADt. Koeajot ja niiden ajankohdat on taulukoitu taulukkoon 6.1.

Taulukko 6.1 Koeajot ja niiden ajankohdat

Ajo	Mustalipeä- annos kg/ADt	Hartsisaippua pesuihin kg/ADt	Vuopesuri	Alkoi	Päättyi
Referenssiajo 1	75	1,5	ok	26.1 klo:14	5.2 klo: 9
Koeajo 1	50	1,5	ok	5.2 klo: 9	11.2 klo: 9
Koeajo 2	100	1,5	ohitettu	11.2 klo: 9	18.2 klo: 9
Koeajo 3	100	0,5	ohitettu	18.2 klo: 9	25.2 klo: 9
Referenssiajo 2	75	1,5	ohitettu	25.2 klo: 9	4.3 klo: 9

6.3 Näytteet

Mustalipeänäytteitä otettiin viidestä eri paikasta. Mustalipeiden näytteet on taulukoitu taulukkoon 6.2.

Taulukko 6.2 Mustalipeänäytteet

Nro	Lyhenne	Selite
1	HO6	Haihduttamolta oksanerotukseen menevä lipeä
2	EMU	Kuitulinja 2:lta tuleva heikkomustalipeä
3	EKE	Keitinpesusta lähtevä keittolipeä
4	EKE-itc-kierto	Keitinpesua kiertävä keittolipeä
5	EPE	Keittimeen menevä pesulipeä

Mustalipeänäytteet otettiin näytteenottopaikoista ja lähetettiin 100 ml kokoisissa pulloissa tutkimuskeskukselle analysoitaviksi.

Massanäytteitä otettiin neljästä eri prosessin vaiheesta. Massanäytteet on taulukoitu taulukkoon 6.3.

Taulukko 6.3 Massanäytteet

Nro	Lyhenne	Selite
6	Pusku	Keittimen pohjasta puskumassa
7	Pesumassa	Vuopesty pesumassa
8	DD1	DD1-pesurin jälkeinen massa
9	DD2	DD3-pesurin jälkeinen massa rikkihapon lisäyksen jälkeen

Massanäytteet otettiin DD1-näytettä lukuun ottamatta automaattisilla näytteenottimilla. DD1-näyte otettiin käsin suoraan pesurin pohjasta. Massanäytteet lähetettiin litran kokoisissa astioissa tutkimuskeskukselle analysoitaviksi.

Näytteiden analysointi

Massa- ja lipeänäytteet analysoitiin Stora Enson Imatran tehtaiden tutkimuskeskuksessa Tainionkoskella.

Massanäytteille tehtiin asetoniuutto standardin SCAN-CM 49:03 mukaan. Asetoniuutosta saatiin selville kvantitatiivinen uutteen kokonaismäärä (kokonaisuute), eli asetoniin liukenevan aineen pitoisuus. Kvalitatiivinen uuteainekomponenttien määrittäminen tehtiin kaasukromatografilla.

Massojen rasva- ja hartsihappojen kalsiumsitoutuneet saippuat määritettiin asetonivesi-uutolla Sundbergin ym. artikkelin mukaan (Sundberg, Hemming, Lassus, Holmbom & Holmbäck 1997).

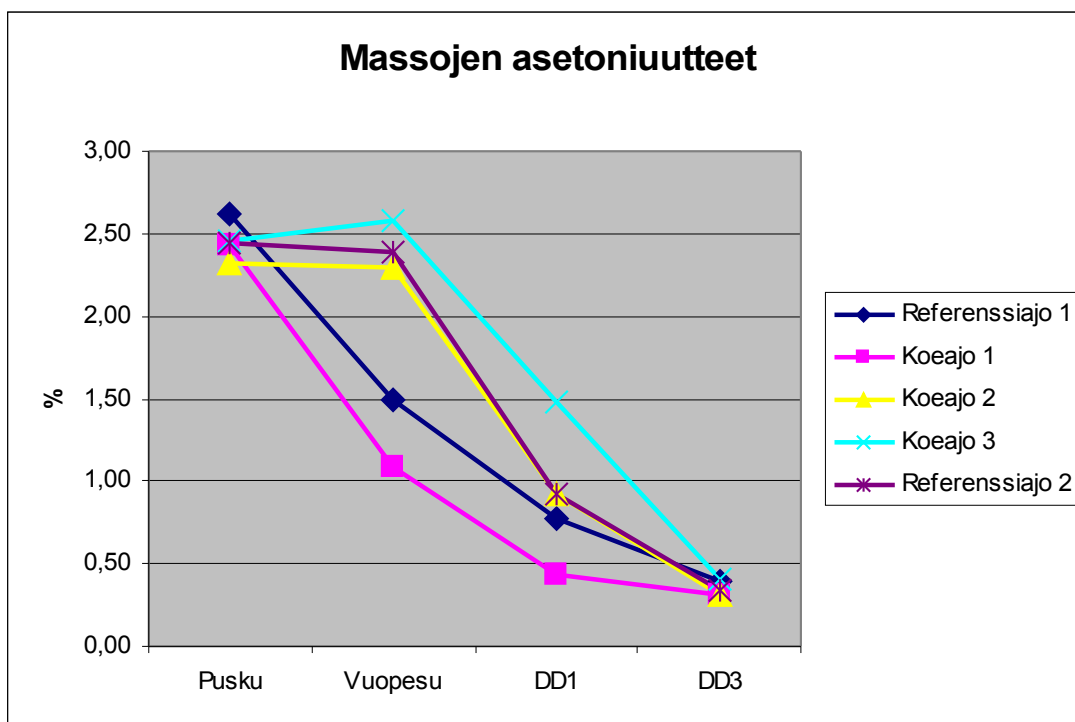
Lipeiden uuteaineet määritettiin Örsån ja Holmbomin artikkelin kuvaaman menetelmän mukaan (Örsån & Holmbom 1994) MTBE-uutolla. Lipoiden kokonaisuutteen määrä selvitettiin gravimetrisellä MTBE-uutolla ja uuteainekomponentit määritettiin kaasukromatografilla.

6.4 Tulosten tarkastelu

Koeajojen aikana seurattiin havumustalipeän annostelun vaikutuksia massojen ja lipoiden uuteainekomponentteihin.

6.4.1 Massojen uutteen

Kuvassa 6.2 on esitetty massojen kokonaisuutetta kuvaava asetoniuute koeajojen ajalta.



Kuva 6.2 Massanäytteiden kokonaisuute, % kuiva-ainesta

Kuvasta nähdään että uuteaineet peseytyivät parhaiten massoista koeajon 1 aikana, jolloin mustalipeää syötettiin vähiten pesulipeän joukkoon. Huonoimmin uuteaineet peseytyivät koeajon 3 aikana, jolloin havumustalipeää syötettiin maksimimäärä ja hartsisaippuaa oli vähennetty pesuista.

Verrattaessa referenssiajoa 1 koeajoon 1, jolloin vuopesuri on ollut toiminnassa, nähdään tuloksista havumustalipeän määrän vähentämisen 75 kg/ADt:stä 50 kg/ADt vaikuttaneen positiivisesti uuteaineiden peseytymiseen.

Verrattaessa koeajoa 2 ja referenssiajoa 2 toisiinsa, ei havumustalipeän syöttömäärällä nähdä olevan suurta vaikutusta uuteaineiden peseytymiseen. Koeajossa 2, jossa havumustalipeää ajettiin eniten (100 kg/ADt) prosessiin, on vielä puskumassassa referenssiajoa 2 parempi kokonaisuute, mutta DD1 pesurin jälkeen pesutulos on jo samoissa lukemissa. Hartsisaippuan vähennys koeajossa 3 näkyy selvästi negatiivisena muutoksena uuteaineiden peseytymiseen.

Kaikilla koeajoilla massojen asetoniuute oli kuitenkin jo DD3-pesurilla $\leq 0,40$ %. Alhaisimmat asetoniuutteet olivat koeajoilla 1 ja 2: 0,31 %.

Havumustalipeän lisäyksen vaikutuksen tulisi näkyä parhaimmillaan puskumassassa, koska syötetty havumustalipeä menee suoraan pesulipeän sekaan. Referenssiajon 1 puskumassan asetoniutteen pitoisuus on 11 % koeajon 2 lukemaa suurempi. Koeajon 2 alhaiseen puskumassan asetoniutepitoisuuteen vaikuttaa myös vuopesurin rikkoutuminen, jolloin vuopesurin ohituksen vuoksi pesuihin syötettävä hartsisaippua on tullut suoraan pesulipeän joukkoon ja laimeampia suodoksia oli pesulipeäsäiliön pinnan korkeuden säädön takia ajettu ohi keittimestä suoraan haihduttamolle. Koeajojen 2 ja 3 sekä referenssiajon 2 asetoniutepitoisuuksien keskihajonnat ovat kuitenkin referenssiajoa 1 ja koeajoa 1 pienemmät.

Taulukosta 6.4 nähdään havumustalipeän lisäyksen vaikutus valkaistun massan asetoniutteen määrään.

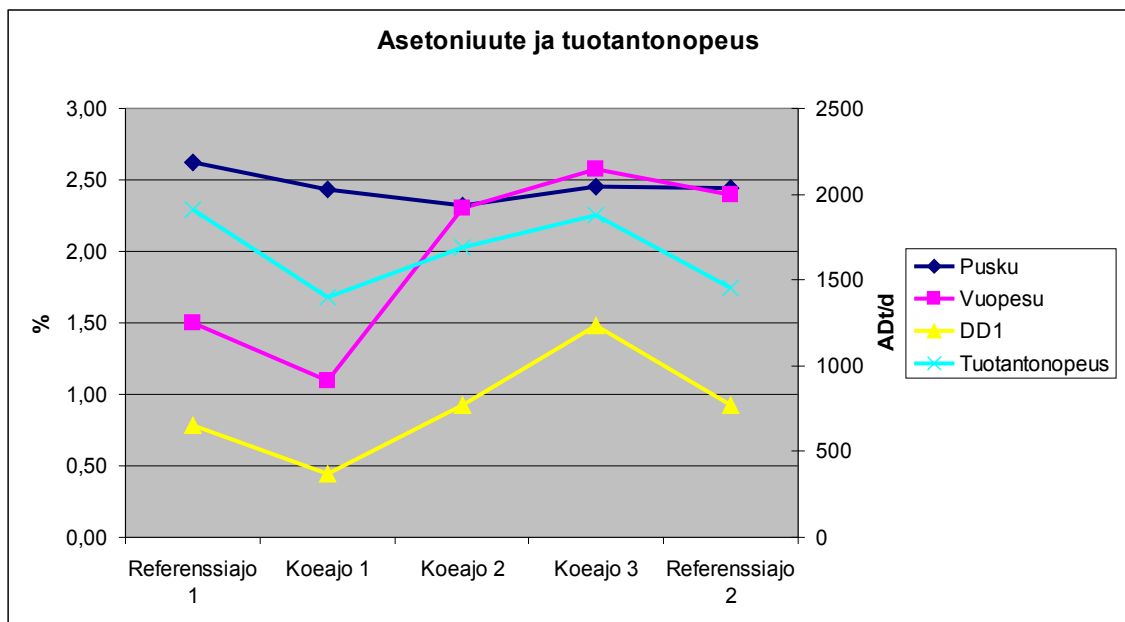
Taulukko 6.4 Valkaistun massan asetoniutepitoisuudet koeajojen ajalta

Ajo	Asetoniute %	Vuopesuri
Referenssiajo 1	0,22	ok
Koeajo 1	0,18	ok
Koeajo 2	0,18	ohitettu
Koeajo 3	0,21	ohitettu
Referenssiajo 2	0,19	ohitettu

Valkaistun massan tavoite asetoniutteelle on 0,15 %. Tavoitetta ei saavutettu keskiarvollisissa tuloksissa. Hajontaa koeajojen keskiarvollisissa mittauksissa oli hyvin vähän, korkeintaan 0,09 % -yksikköä. Koeajossa 2 hajontaa oli vain 0,01 % -yksikköä (katso liite 3, sivu 6).

Vuopesurin ollessa toiminnassa havumustalipeän vähennys on vaikuttanut positiivisesti valkaistun massan asetoniutteeeseen. Vuopesurin rikkouduttua havumustalipeän määrillä 100 kg/ADt ja 75 kg/ADt on päästy lähestulkoon samoihin arvoihin 0,18 % ja 0,19 %. Hartsisaippuan vähennys koeajossa 3 näkyy valkaistunmassan korkeampana asetoniutteenä.

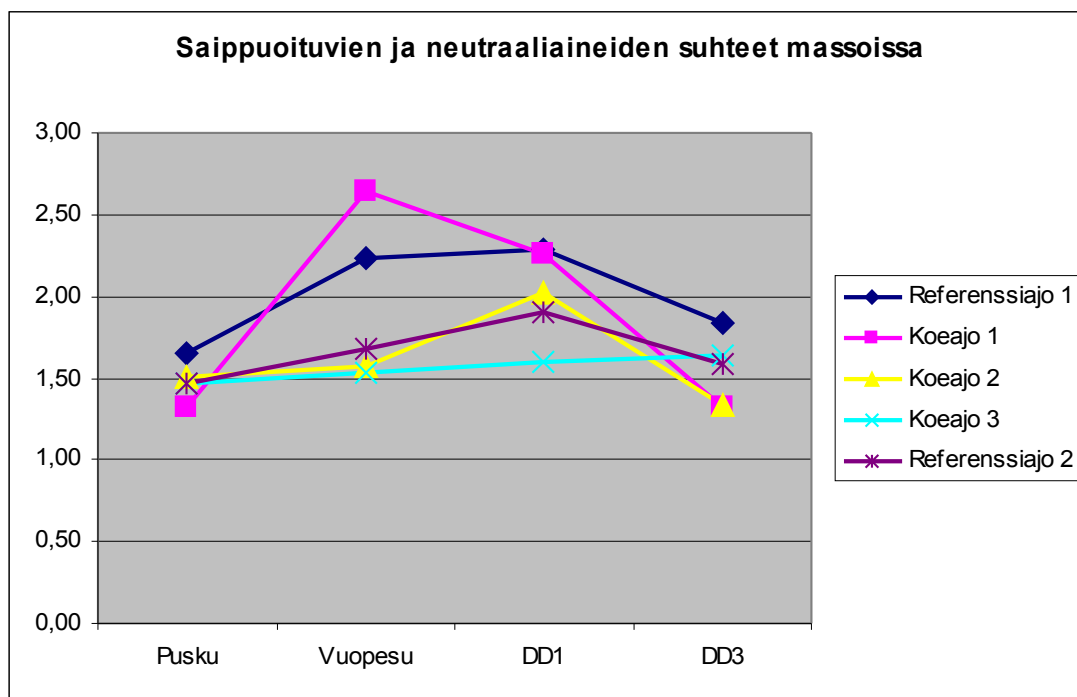
Uuteaineiden peseytyvyyteen vaikutti myös tuotantonopeus (kuva 6.3). Nopeus vaihteli hyvin suuresti koeajojen aikana keittämön ongelmista johtuen.



Kuva 6.3 Massanäytteiden kokonaisuute (%) verrattuna keittämön tuotantonopeuteen (ADt/d)

Koeajon 1 aikana tuotantonopeus on ollut alhaisimmillaan, mikä oletettavasti vaikuttaa myös uuteaineiden peseytymiseen, koska viiveajat pesureissa ovat pidempiä ja näin ollen solubilisoituminen on täydellisempää.

Massojen saippuoituvien ja neutraaliaineiden suhteet olivat parhaat koeajossa 1 (kuva 6.4).

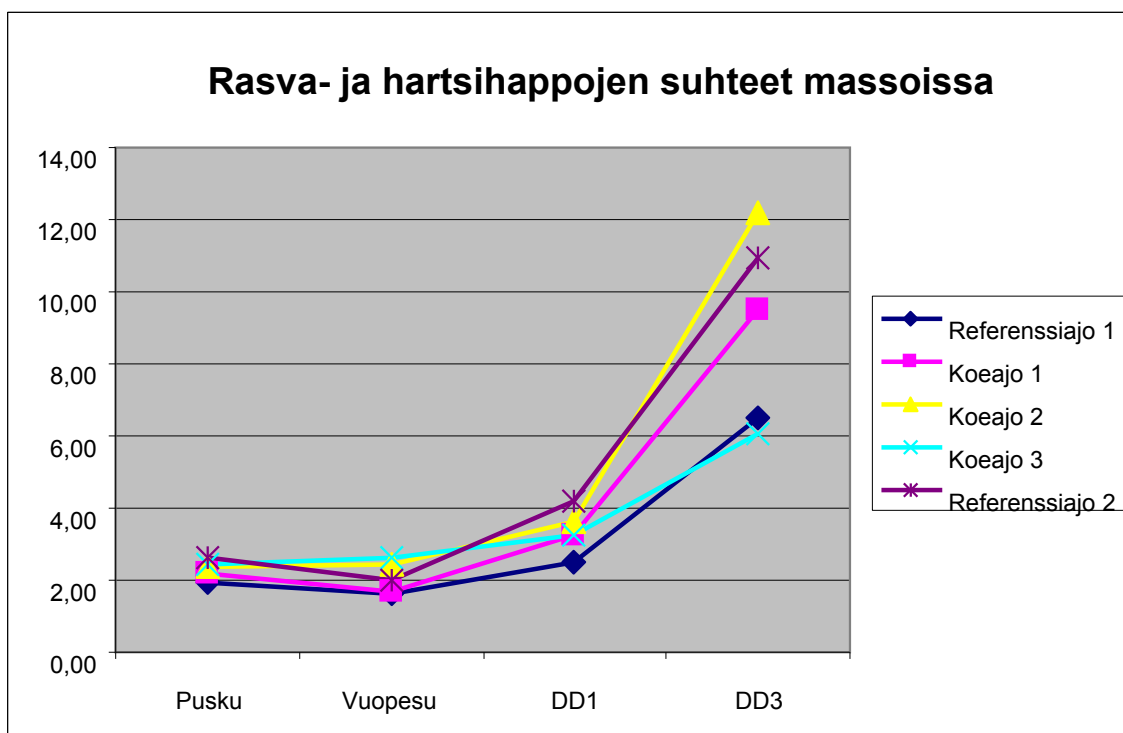


Kuva 6.4 Saippuoituvien ja neutraaliaineiden suhteet massoissa koeajojen ajalta

Koeajon 1 aikana puskumassassa on ollut eniten saippuoituvia komponentteja, mutta jo vuopesurin jälkeen suhde on paras kaikista koeajoista (tavoite ≥ 3). Tämä tarkoittaa sitä, että solubilisaatio on ollut hyvä, eikä massa ole jäänyt liikoja rasvahappoja. Koeajon 1 aikana massasta on vuopesussa poistunut eniten rasva- ja hartsihappoja sekä steroleita, kuvat liitteessä 2.

Hartsisaippuan vähentäminen pesusta koeajossa 3 näkyy selkeästi DD1 pesurin alhaisena saippuoituvien ja neutraaliaineiden suhteena. Tämä alhainen suhde on selkeästi vaikuttanut solubilisaatioon negatiivisesti, mikä nähdään hyvin kuvasta 6.2 korkeina DD1-pesurin asetoniuutteina koeajossa 3.

Rasvahappoja on ollut suhteessa hartsihappoihin liikaa koko koeajojen ajan (kuva 6.5).

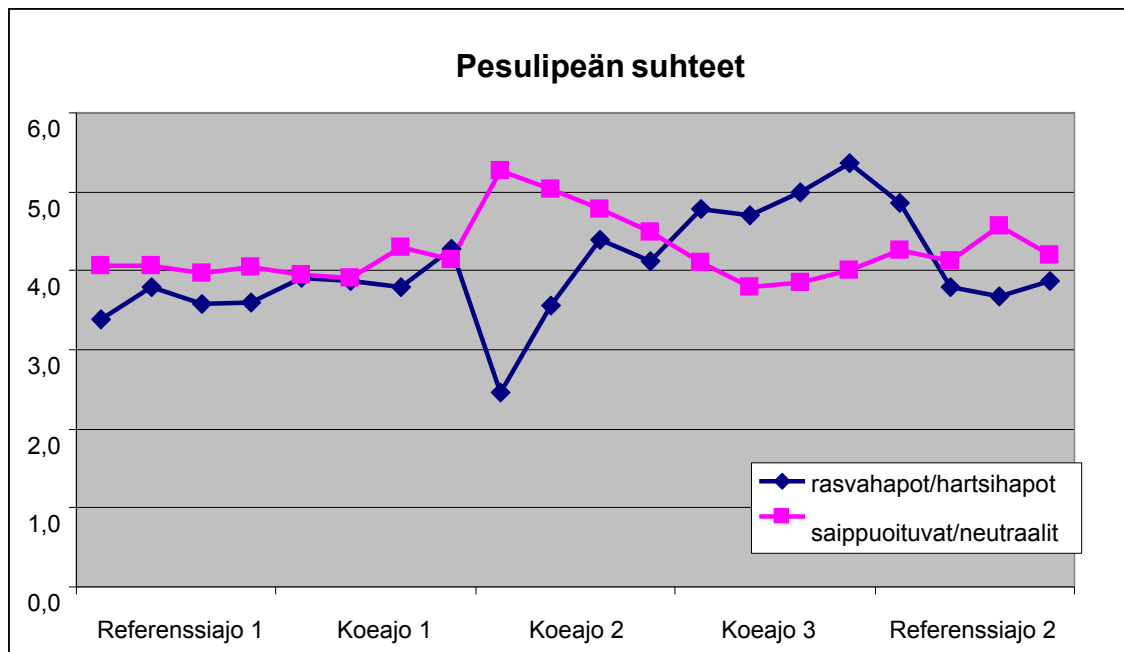


Kuva 6.5 Rasva- ja hartsihappojen suhteet massoissa koeajojen ajalta

Mahdollisimman stabiileita miselleitä muodostuu kun rasva- ja hartsihapposuhte on 1,5 – 2 (Ström 2000). Hartsihapot peseytyvät rasvahappoja nopeammin, mikä näkyy DD3 pesurilla suhteen merkittävänä nousuna. Ainoat hyvät suhteet ovat olleet vuopesurin jälkeisessä massassa referenssiajon 1 ja koeajon 1 aikana, mikä myös tukee väitettä hyvästä solubilisaatiosta. Hartsisaippuan vähenys koeajossa 3 näkyy DD3-pesurilla alhaisena rasva- ja hartsihapposuhteena. Kaikki massojen tulokset on taulukoitu liitteeseen 3.

6.4.2 Pesulipeä

Keittimen pesulipeän EPE rasva- ja hartsihappojen suhde on ollut hyvin korkea koeajojen aikana (kuva 6.6).



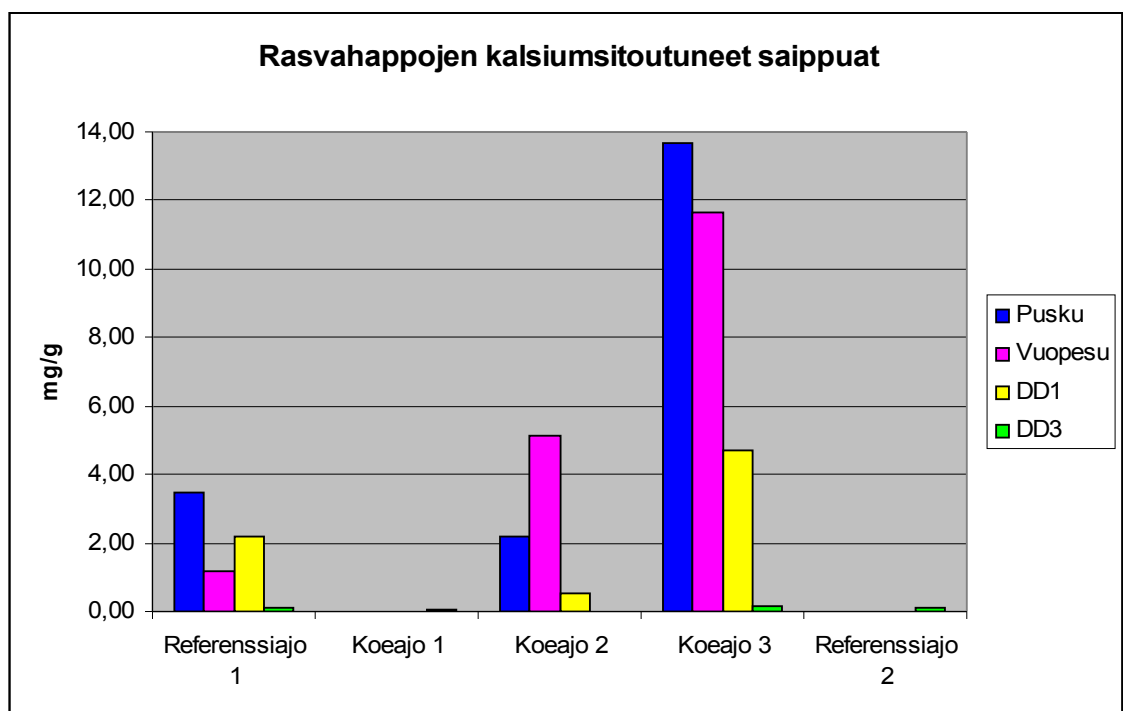
Kuva 6.6 Pesulipeän rasva- ja hartsihappojen sekä saippuoituvien ja neutraali-aineiden suhteet koeajojen aikana

Kuvasta 6.6 nähdään selvästi miten rasva- ja hartsihapposuhteen muutokset myötäilevät saippuoituvien ja neutraaliaineiden suhdetta. Kuvasta voidaan todeta hartsisaippuan vähentämisen laskeneen hartsihappojen määrää selkeästi pesulipeässä koeajon 3 aikana. Pienemmät rasva- ja hartsihapposuhteet koeajon 2 alussa näkyvät kuvissa 6.2 ja 6.3 puskumassan alhaisina asetoniutteen määrinä. Koeajon 2 alussa tapahtuva rasva- ja hartsihapposuhteen lasku johtuu osittain vuopesurin rikkoutumisen aiheuttamista ongelmista. Pesureiden laimeampia suodoksia ajettiin keittimen ohi suoraan kuitusuotimelle. Suodokset sisältävät mitä todennäköisimmin runsaasti rasvahappoja, koska ne peseytyvät hartsihappoja hitaammin. Näin ollen pesulipeän joukkoon on tullut vähemmän rasvahappoja, mikä on laskenut suhdetta paremmalle tasolle.

Havumustalipeän lisäys ei näin pitkillä näytteenottoväleillä näy vaikuttavan lipeäkiertoon. Kuitulinja kahdelta tulevan heikkomustalipeän rasvahappopitoisuus vaihtelee hyvin paljon, kuten myös itc-kiertokeittolipeän. Tämän vaihtelun takia näin pitkillä näytteenottoväleillä ei voida tehdä luotettavia päätelmiä mustalipeäkiertoa ajatellen. Lipeiden osalta kaikki mittaustulokset ovat nähtävissä liitteessä 5 ja kuvat liitteessä 6.

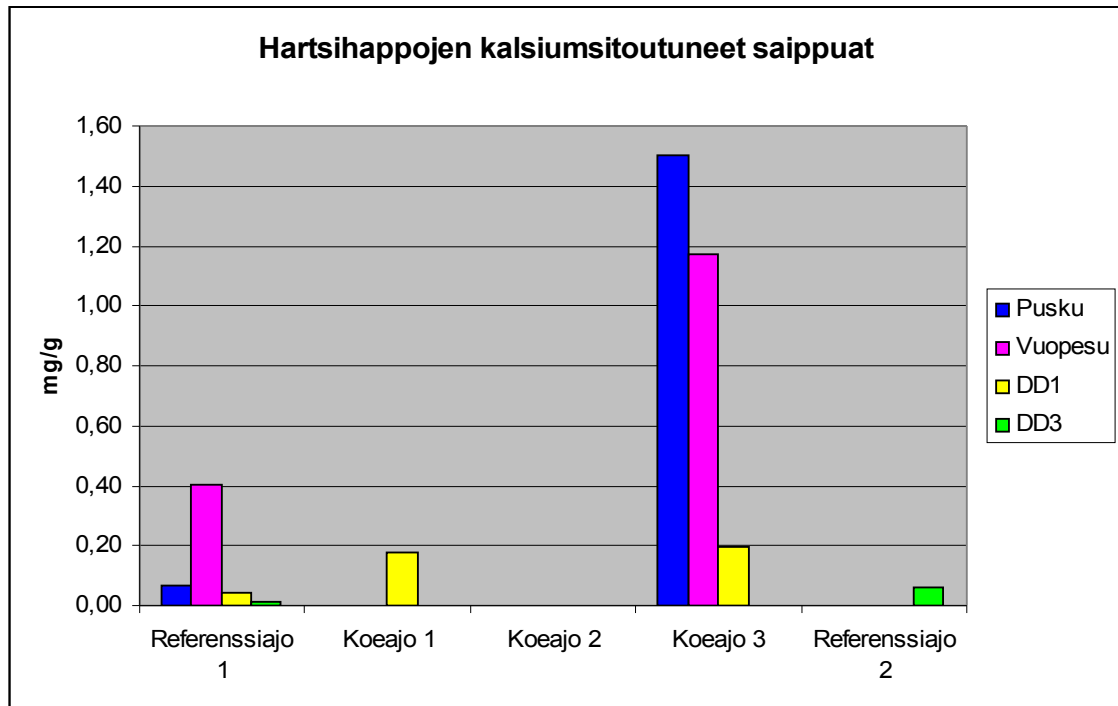
6.4.3 Kalsiumsaippuat

Syksyn 2003 aikana tehdyssä Tuula Lehtimaan diplomityössä havumustalipeän käytön todettiin edistävän kalsiumsitoutuneiden saippuoiden muodostumista (Lehtimaa 2003). Tässä työssä jo päivittäinen vaihtelu kalsiumsitoutuneiden saippuoiden määrissä oli suuri. Tämän vuoksi tuloksista ei voida luotettavasti sanoa, nostiko havumustalipeän lisäys kalsiumsaippuoiden määrää. Kuvassa 6.7 on kuvattu rasvahappojen kalsiumsitoutuneet saippuat.



Kuva 6.7 Rasvahappojen kalsiumsitoutuneet saippuat koeajojen ajalta

Kuvasta 6.7 nähdään, että syntyneet rasvahappojen kalsiumsitoutuneet saippuat ovat peseytyneet hyvin jo DD3-pesurilla. Kuvassa 6.8 on kuvattu hartsihappojen kalsiumsitoutuneet saippuat.



Kuva 6.8 Hartsihappojen kalsiumsitoutuneet saippuat koeajojen ajalta

Kuvan 6.8 mukaan myös hartsihappojen kalsiumsitoutuneet saippuat ovat pesytyneet hyvin DD3 pesurilla. Hartsihappojen kalsiumsitoutuneet saippuat pesytyvät rasvahappojen kalsiumsitoutuneita saippuoita paremmin.

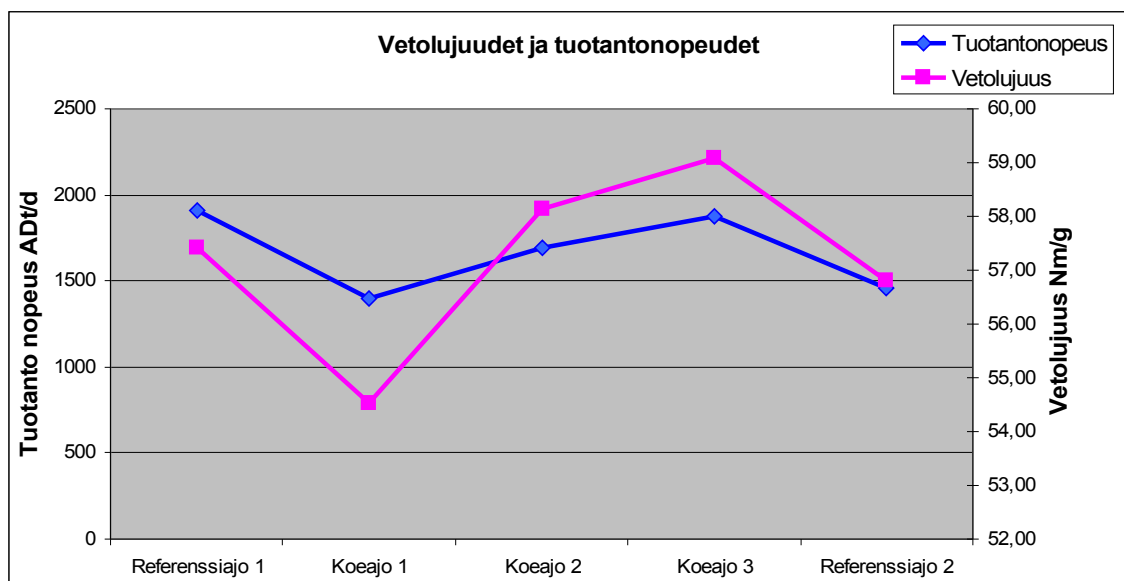
Kalsiumsaippuoiden määrä määritettiin vain yhdeltä päivältä koeajojen ajalta, kuitenkin referenssiajon 1 aikana kalsiumsaippuat määritettiin päivittäin. Kaikki mittau tulokset kalsiumsaippuoiden osalta on esitetty liitteessä 6.

Jäännösalkalin määrä on koeajon 3 aikana ollut muita koeajoja suurempi, joten se on osaltaan voinut vaikuttaa koeajon 3 suuriin kalsiumsitoutuneiden saippuoiden määriin. Koeajon 3 aikana puuraaka-aine on ollut tuoreempaa verrattuna muihin koeajoihin. Tuoreemman puun kuorintaprosessi on epätäydellisempi kuin kuivemman tai lahomman puun. Tämän vuoksi hakkeeseen on saattanut jäädä kalsiumpitoista kuorta, mikä näkyy koeajon 3 korkeina kalsiumsitoutuneina saippuoina.

6.4.4 Lujuusominaisuudet

Lujuusominaisuudet mitattiin Metson valmistamalla PulpExpert online-massa-analysaattorilla. Lujuusominaisuudet mitattiin massasta valkaisun viimeisen pesurin jälkeen.

Kuvasta 6.9 nähdään vetolujuuden vaihtelu koeajojen ajalta. Tuotantonopeudella on selkeä vaikutus vetolujuuteen.



Kuva 6.9 Massan vetolujuudet ja keittämön tuotantonopeudet koeajojen ajalta.

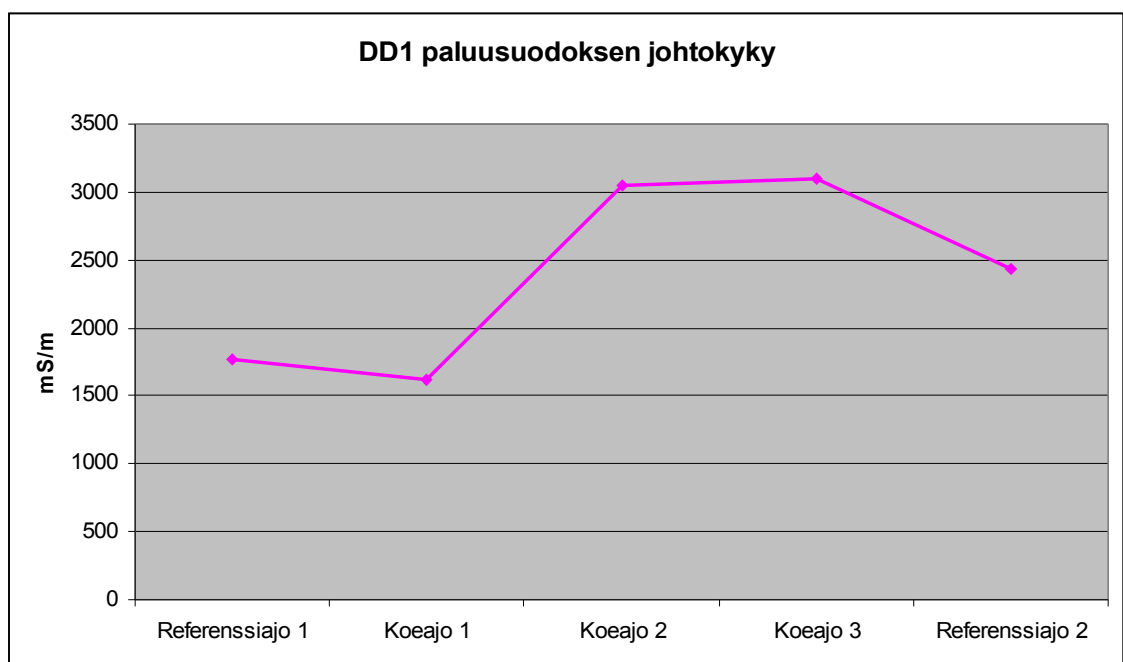
Vetolujuus on ollut selvästi alhaisimmillaan koeajon 1 aikana, jolloin havumustalipeää ajettiin vähiten prosessiin. Vetolujuudet ovat parhaat koeajojen 2 ja 3 aikana, jolloin mustalipeää ajettiin maksimimäärä. Vetolujuuden vaihtelu päivittäisten mittausten välillä oli hyvin pientä, korkeintaan ± 4 Nm/g, joten varmasti ei voida sanoa havumustalipeän vaikuttaneen vetolujuuteen. Tuotantonopeus muikailee vetolujuuden kehitystä koeajojen ajalta, ja sillä on ollut selkeä vaikutus vetolujuuden muutoksiin. Tuotantonopeuden hidastuessa myös keitto hidastuu ja näin ollen kuidut saavat pidempiaikaisen käsittelyn, jolloin kuidut saattavat vaurioitua.

Kuitujen vaurioitumisen tiedetään heikentävän vetojäykkyyttä ja kasvattavan venymää. Myös vetojäykkyys korreloi hyvin tuotantonopeuden kanssa. Erot veny-

mässä ja vetojäykkyydessä ovat niin pieniä, ettei havumustalipeän lisäyksellä voida sanoa olevan vaikutusta niihin. Kaikki keskiarvolliset muuttujat koeajojen ajalta on taulukoituna liitteeseen 7.

6.4.5 Pesujen likaantuminen

Kuvassa 6.10 pesujen likaantumista on kuvattu DD1-pesurin paluusuodoksen johtokyvyllä.



Kuva 6.10 DD1-pesurin paluusuodoksen johtokyky koeajojen ajalta.

Pesujen likaantuminen ilmenee lajittamalla massan epäpuhtautena. Tämä johtaa siihen, että klooridioksidin annostelua on lisättävä ensimmäisessä valkaisu-vaiheessa.

Johtokyky vaihtelee selkeästi havumustalipeän määrän mukaan. Johtokyvyn nouseminen koeajon 1 jälkeen ei kuitenkaan johdu pelkästään mustalipeän li-säyksestä vaan myös vuopesurin rikkoutumisesta. Pesujen likaantuminen koe-ajojen 2 ja 3 aikana oli niin vakavaa, että keittimön operaattori joutui rajoitta-maan joissain määrin mustalipeän syöttämistä.

Liitteessä 8 on kuvattu suodoksen johtokyky päivittäin koeajojen ajalta. Vuopesurin rikkoutuminen 11.2. näkyy selvänä nousuna. Samana päivänä nostettiin myös havumustalipeän määrä maksimiin. Tämän takia varmuudella ei voida sanoa, kuinka paljon kumpikin tekijä on nousuun vaikuttanut.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Kuitulinja 2:lta pesulipeäsäiliöön syötettävä havumustalipeän kuiva-aine määrä välillä 50 – 100 kg/ADt ei tulosten valossa näytä parantavan uuteaineiden peseytymistä massasta. Havumustalipeän lisäys ei vaikuttanut merkittävästi edes puskumassan uutteisiiin. Valkaistussa massassa hartsisaippuan vähennys pesusta näkyy korkeampina asetoniuutteina.

Kuitulinja 2:lta tulevan havumustalipeän rasvahappokoostumus vaihtelee paljon. Joka tapauksessa se sisältää paljon rasvahappoja suhteessa hartsihappoihin. Pesulipeä sisälsi kaikissa koeajossa liikaa rasvahappoja, etenkin koeajossa 3, jolloin hartsisaippuaa vähennettiin pesuista. Tämän vuoksi havumustalipeällä ei näiden tulosten perusteella voida korvata hartsisaippuaa. Havumustalipeän lisäyksellä ei saavutettu tavoiteltua solubilisaatiota.

Lujuusominaisuuksiin havumustalipeänlisäyksellä ei todettu olevan vaikutusta. Vetolujuudet vaihtelivat koeajojen aikana korkeintaan ± 2 Nm/g. Suurempi vaikutus vetolujuuteen oli tuotantonopeudella.

Havumustalipeänlisäys aiheutti ongelmia likaamalla pesuja. Pesujen likaantumisen vuoksi havumustalipeän syöttöä tulisi rajoittaa, varsinkin vuopesurin ollessa ohitettuna.

Kalsiumsitoutuneet saippuat näyttävät peseytyvän prosessista hyvin vaikka niitä muodostuisikin. Havumustalipeän syöttömäärällä ei todettu olevan tässä työssä vaikutusta kalsiumsaippuoiden syntyyn.

8 JATKOEHDOTUKSET

Pesulipeäsäiliöön syötettävän mustalipeän kuiva-aineen syöttömäärä tuotettua sellutonnia kohti kannattaisi rajoittaa 50 – 75 kg välille. Suurempi syöttömäärä on vain haitaksi prosessissa, eikä sillä kyetä vaikuttamaan halutulla tavalla lopputuotteeseen.

Vuopesurin rikkoontumisen vuoksi tuloksista ei varmuudella voida sanoa kuinka paljon mustalipeän lisäys vaikuttaa pesujen likaantumiseen. Tämän takia pesujen likaantumista kannattaa seurata pidemmältä aikaväliltä. Pesujen likaantuminen näkyy kasvavina kemikaalikustannuksina sekä epäpuhtautena lopputuotteessa.

Havumustalipeällä ei voida korvata pesuihin menevää hartsisaippuaa, mutta voisi tutkia olisiko sillä dispersiota edesauttavaa vaikutusta. Näin ollen havumustalipeällä voitaisiin korvata dispergointiainetta.

KUVAT

Kuva 2.1 Puun uuteaineiden jaottelu aineryhmiin sekä uuteaineiden sijainnit puussa, s. 8

Kuva 2.2 Puun uuteaineiden jaottelu koostumuksen mukaan, s. 9

Kuva 2.3 Terpeenien ja terpenoidien jaottelu isopreeniyksiköiden mukaan, s. 10

Kuva 2.4 Koivun parenkyymisolujen tyydyttämättömät rasvahapot, s. 14

Kuva 2.5 Koivun yleisimmät triterpenyylialkoholit, s. 15

Kuva 2.6 Betulaprenolien rakenne, s. 15

Kuva 2.7 Terpeeneihin kuuluva skvaleeni, s. 16

Kuva 3.1 Yksivaiheinen Kamyryn vuodiffusööri, s. 19

Kuva 3.2 Kvaernerin 2-vaihe pesudiffusööri, s. 20

Kuva 3.3 3-vaiheinen DD-pesuri, s. 22

Kuva 4.1 Esimerkkejä rasvahapposaippuoiden rakenteesta, s. 26

Kuva 4.2 Rasva- ja hartsihapposaippuoiden muodostama sekamiselli, s. 27

Kuva 4.3 Esimerkit nestekidefaasin sauvamaisesta sekä levymäisestä muodosta, s. 28

Kuva 4.4 Neutraaliaineen solubilisoituminen miselliin, s. 30

Kuva 4.5 Neutraaliaineiden sijoittuminen miselliin solubilisaatiossa, s. 30

Kuva 6.1 Prosessikaavio, kuitulinja 3, s. 35

Kuva 6.2 Massanäytteiden kokonaisuute, % kuiva-ainesta, s. 39

Kuva 6.3 Massanäytteiden kokonaisuute, % verrattuna keittämön tuotantonepeuteen, Adt/d, s. 41

Kuva 6.4 Saippuoituvien ja neutraaliaineiden suhteet massoissa koeajojen ajalta, s. 42

Kuva 6.5 Rasva- ja hartsihappojen suhteet massoissa koeajojen ajalta, s. 43

Kuva 6.6 Pesulipeän rasva- ja hartsihappojen sekä saippuoituvien ja neutraaliaineiden suhteet koeajojen aikana, s. 44

Kuva 6.7 Rasvahappojen kalsiumsitoutuneet saippuat koeajojen ajalta, s. 45

Kuva 6.8 Hartsihappojen kalsiumsitoutuneet saippuat koeajojen ajalta, s. 46

Kuva 6.9 Massan vetolujuudet ja keittämön tuotantonopeudet koeajojen ajalta, s. 47

Kuva 6.10 DD1-pesurin paluusuodoksen johtokyky koeajojen ajalta, s. 48

TAULUKOT

Taulukko 4.1 Lipofiilisten uuteaineiden haittavaikutukset sellun ja paperin valmistuksessa, s. 23

Taulukko 4.2 Lipofiilisten uuteaineiden haittavaikutukset lopputuotteeseen, s. 23

Taulukko 4.3 Uuteaineiden reaktiot keiton aikana, s. 25

Taulukko 6.1 Koeajojen ajankohdat ja näytteenotto päivämäärät, s. 36

Taulukko 6.2 Mustalipeänäytteet, s. 37

Taulukko 6.3 Massanäytteet, s. 37

Taulukko 6.4 Valkaistun massan asetoniuutteet koeajojen ajalta, s. 40

LÄHTEET

Allen, H. 2000. Pitch control in pulp mills. Teoksessa Back, E.L. & Allen, H. Pitch control, wood resin and deresination. Atlanta: Tappi press, 265–287

Allen, H. & Back, E.L. 2000. Definations of wood resin and its components. Teoksessa Back, E.L. & Allen, H. Pitch control, wood resin and deresination. Atlanta: Tappi press, vii–xi

Back, E. 2000. Deresination in pulping and washing. Teoksessa Back, E.L. & Allen, H. Pitch control, wood resin and deresination. Atlanta: Tappi press, 205–230

Björklund Jansson, M & Wadsborn R. 2007. Calculation of the influence of carbonate concentration on the formation of fatty acid calcium soaps in pulp washing. Nordic Pulp and Paper Research Journal, Vol 22, no 1, 35–41

Douek, M & Allen, L.H. 1980. The distribution of calcium in kraft mill brownstock systems. Svensk Papperstidning, Vol 83, no 15, 425–429

Ekman, R. & Holmbom, B. 2000. The chemistry of wood resin. Teoksessa Back, E.L. & Allen, H. Pitch control, wood resin and deresination. Atlanta: Tappi press, 37–65

Ekman, R. 2000. Resin in pulp and paper production. Teoksessa Back, E.L. & Allen, H. Pitch control, wood resin and deresination. Atlanta: Tappi press, 185–200

Holmbom, M. 1999. Extractives. Teoksessa Sjöström, E & Alén, R. Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking. Berlin: Springer-Verlag, 125–146.

Hägglblom, I & Ranta, V. 1966. Sulfiitti- ja sulfaattiselluloosan valmistus. Porvoo: WSOY

Isotalo, K. 2004. Puu- ja sellukemia. 3.uudistettu painos. Helsinki: Edita Prima Oy

Jääskeläinen, A-S & Sundqvist, H. 2007. Puun rakenne ja kemia. Helsinki: Hakapaino Oy.

Kvaerner Pulping. 2000. 2-vaihe pesudiffusööri, prosessi ja toimintakuvaus. Käyttöohje. Kvaerner Pulping AB, Fiberline Division.

Lehtimaa, T. 2003. Uuteaineiden käyttäytyminen koivusulfaattisellun valmistuksessa. Teknillinen korkeakoulu. Puunjalostustekniikan osasto. Diplomityö

Lindström, M, Ödberg, L & Stenius P. 1988. Resin and fatty acids in kraft pulp washing Physical state, colloid stability and washability. Nordic Pulp & Paper Research Journal, vol 3, no. 2, 100–106

Metsäteollisuuden työnantajaliitto. 1984., Sellun pesu. Metsäteollisuuden työnantajaliiton julkaisuja Puusta Paperiin M – 404. Helsinki.

Palonen, H, Stenius, P & Ström, G. 1982. Surfactant behaviour of wood resin components. The solubility of rosin and fatty acid soaps in water and in salt solutions. Svensk Papperstidning, vol 85, no. 12, 93–99

Pikka, O, Vesala, R, Carlsson, J.G, Steffes, F & Gullichsen, J. 2000. Pulp washing applications. Teoksessa Gullichsen, J & Fogelholm C-J. Papermaking science and technology, book 6A Chemical pulping. Helsinki: Fapet Oy, 573–600

Rantakari, S. 2000. Puun uuteaineiden liukoisuusominaisuudet sulfaattiprosessin mustalipeässä. Jyväskylän yliopisto. Kemian laitos / soveltavan kemian osasto. Licensiaattityö.

Roberts, K, Österlund, R & Axberg, C. 1976. Liquid crystals in systems of rosin and fatty acids: implications for tall oil recovery. Tappi, Vol 59, no. 6, 156–159

Rodriguez, C.H. & Scamehorn, J. F. 1999. Modification of Krafft temperature or solubility of surfactants using surfactant mixtures. Journal of Surfactants and Detergents, Vol 2, no.1, 17–28

Rodie, A. 2000. Calcium in pulping and bleaching. Tappi Journal, Vol 83, no. 12, 36–37

Seppälä, M. J, Klemetti U, Kortelainen, V-A, Lyytikäinen, J, Siitonen, H. & Siironen, R. 2005. Kemiallinen metsäteollisuus 1 Paperimassan valmistus. 2-3 painos. Saarijärvi: Gummerus Kirjapaino Oy

Sjöström, E. 1992. Wood chemistry: Fundamentals and applications. Toinen painos. San Diego, California: Academic Press, Inc.

Stenius, P. 2000. Macromolecular, surface, and colloid chemistry. Teoksessa Stenius, P. Papermaking science and technology. Book 3. Forest products chemistry. Jyväskylä: Gummerus Printing, 173–276

Ström, G, Stenius, P, Lindström, M & Ödberg, L. 1990. Surface chemical aspects of the behaviour of soaps in pulp washing. Nordic Pulp and Paper Research Journal, vol 5, no. 1, 44–51

Ström, G. 2000. Physico-chemical properties and surfactant behaviour. Teoksessa Back, E.L. & Allen, H. Pitch control, wood resin and deresination. Atlanta: Tappi press, 139–149

Sundberg, K, Hemming, J, Lassus, A, Holmbom, B & Holmbäck, Å. 1997. Determination of fatty and resin acid calcium soaps, 9th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry. 9–12.6.1997 Montreal, Kanada

Suomen paperi-insinöörien yhdistys. 1977. Oppi- ja käsikirja I Puukemia. Toisen uudistettu painos. Turku: Polytypos

Ödberg, L, Forsberg, S, McBride, G, Persson, M, Stenius, P & Ström G. 1985. Surfactant behaviour of wood resin components. Part 2. Solubilization in micelles of rosin and fatty acids. Svensk Papperstidning, vol 88, no. 12, R118–R125

Örså, F & Holmbom, B. 1994. A convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process waters and effluents. Journal of Pulp and Paper Science, vol 20, no. 12, J361–J366

Havumustalipeän syöttömäärä tuotantoon suhteutettuna, laskut ja taulukot

Havumustalipeän kuiva-aine 15,7 %

Havumustalipeää ajettu 10 = kg/s

Kuiva-ainetta ajettu sekunnissa:

$$10 \frac{kg}{s} \cdot 0,157 = 1,57 \frac{kg}{s}$$

Kuiva-ainetta ajettu päivässä:

$$1,57 \frac{kg}{s} \cdot 3600s \cdot 24h = 135648 \frac{kg}{d}$$

Kuiva-ainetta tuotantoon suhteutettuna:

$$\frac{135648 \frac{kg}{d}}{v} = x, \text{ missä: } v = \text{tuotantonopeus Adt/d}$$

x = kuiva-aine tuotantoon suhteutettuna kg/Adt

Keskimääräinen kuiva-aineen ajomäärä nopeuksilla 1500-2000 Adt/d:

$$\frac{\left(\frac{135648}{2000} - \frac{135648}{1500} \right) \frac{kg}{Adt}}{2} + \frac{135648}{1500} \frac{kg}{Adt} = 78,3 \frac{kg}{Adt}$$

Havumustalipeän syöttömäärä kg/s eri tuotantonopeuksille kuiva-aineesta riippuen:

$$\frac{x \cdot v}{(24h \cdot 3600s \cdot 0,157)} = y, \text{ missä: } \begin{aligned} x &= \text{kuiva-aine tuotantoon suhteutettuna kg/Adt,} \\ v &= \text{tuotantonopeus Adt/d,} \\ y &= \text{havumustalipeän syöttömäärä kg/s} \end{aligned}$$

Esim. Lasketaan havumustalipeän syöttömäärä, kun haluttu kuiva-aineen ajomäärä on 100 kg/Adt ja tuotantonopeus 2000 Adt/d:

$$\frac{100 \frac{kg}{Adt} \cdot 2000 \frac{Adt}{d}}{(24h \cdot 3600s \cdot 0,157)} = 14,7 \frac{kg}{s}$$

Taulukko 1 Havumustalipeän syöttömäärät kun kuiva-ainetta ajetaan 50kg/Adt

Tuotantonopeus Adt/d	1450	1500	1550	1600	1650	1700	1750
Mustalipeä kg/s	5,3	5,5	5,7	5,9	6,1	6,3	6,5
Tuotantonopeus Adt/d	1800	1850	1900	1950	2000	2050	2100
Mustalipeä kg/s	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4	7,6	7,7

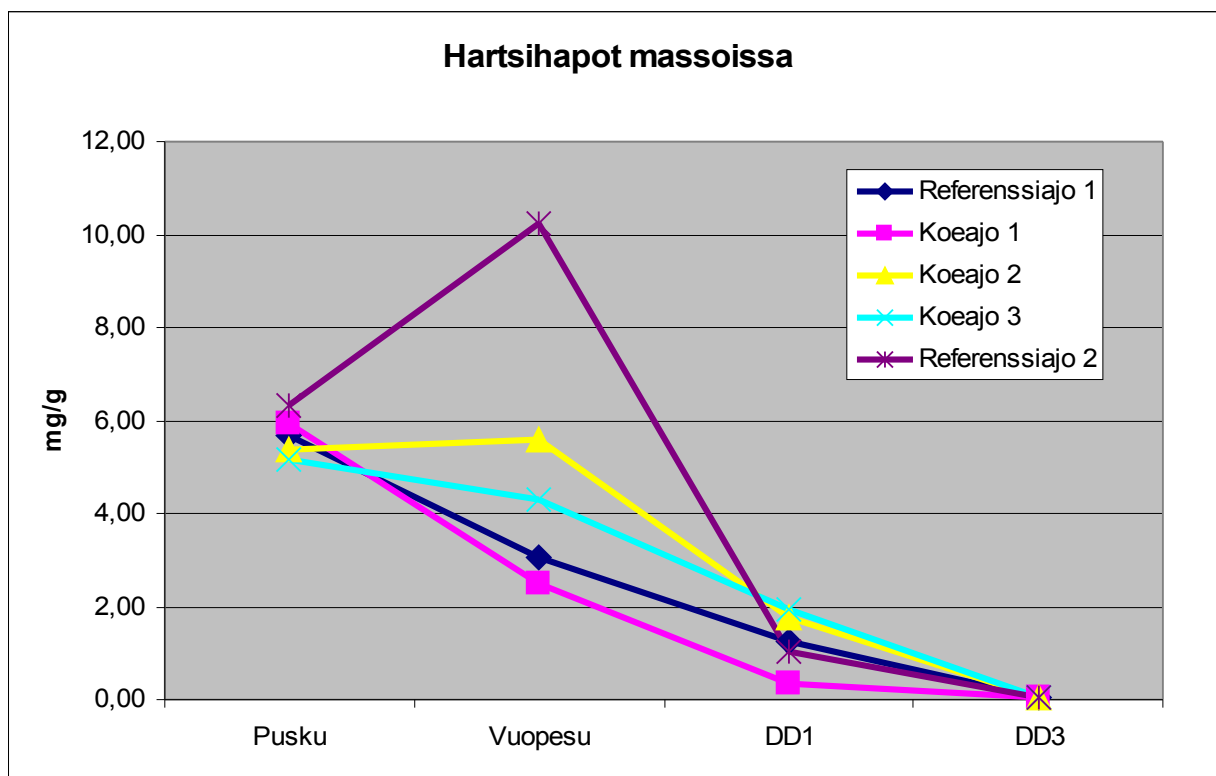
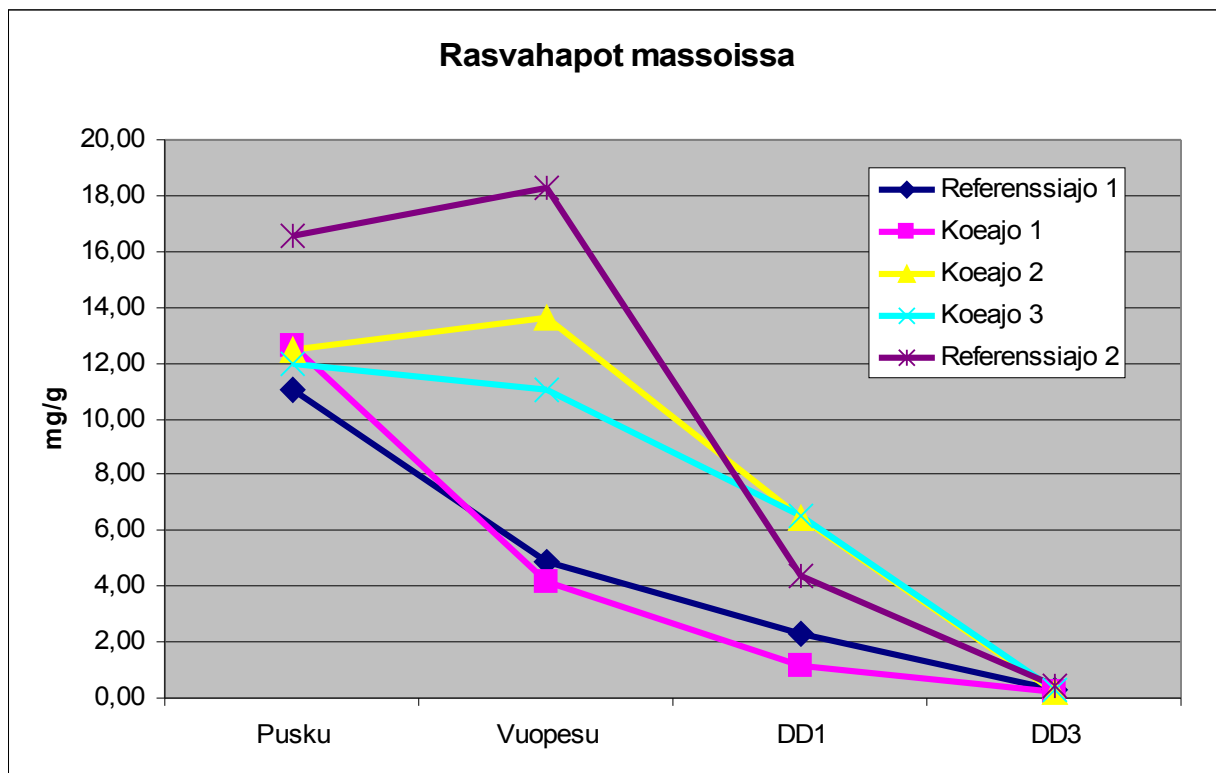
Taulukko 2 Havumustalipeän syöttömäärät kun kuiva-ainetta ajetaan 75kg/Adt

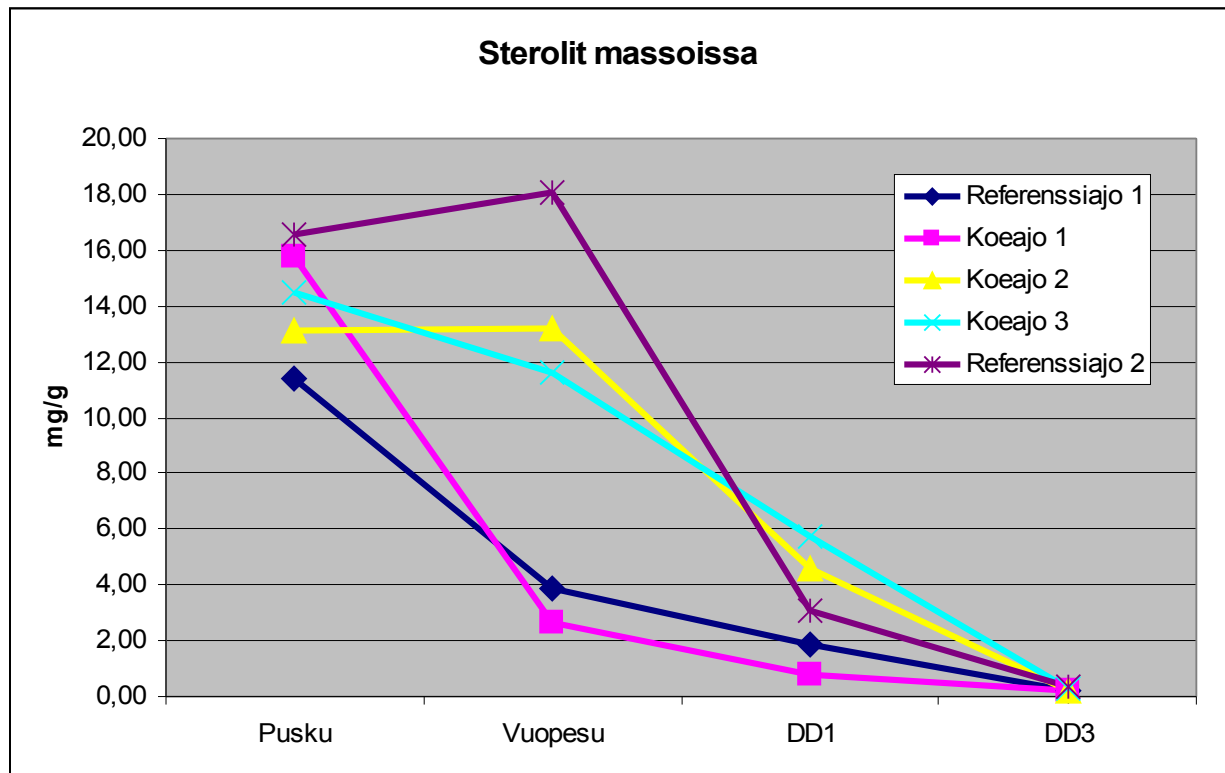
Tuotantonopeus Adt/d	1450	1500	1550	1600	1650	1700	1750
Mustalipeä kg/s	8,0	8,3	8,6	8,8	9,1	9,4	9,7
Tuotantonopeus Adt/d	1800	1850	1900	1950	2000	2050	2100
Mustalipeä kg/s	10,0	10,2	10,5	10,8	11,1	11,3	11,6

Taulukko 3 Havumustalipeän syöttömäärät kun kuiva-ainetta ajetaan 100kg/Adt

Tuotantonopeus Adt/d	1450	1500	1550	1600	1650	1700	1750
Mustalipeä kg/s	10,7	11,1	11,4	11,8	12,2	12,5	12,9
Tuotantonopeus Adt/d	1800	1850	1900	1950	2000	2050	2100
Mustalipeä kg/s	13,3	13,6	14,0	14,4	14,7	15,1	15,5

Rasvahapot, hartsihapot ja sterolit massoissa koeajojen aikana





Massojen kaikki tulokset koeajojen ajalta

Referenssiajo 1, syötetyn havumustalipeän kuiva-aine 75 kg/Adt

	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryylisterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saippuat, mg/g	hh Ca-saippuat, mg/g	rh/hh suhde	saippuoituvat /neutraalit
Puskumassa										
28.1.2010 klo 7:20	2,92	9,67	5,86	10,55	1,89	0,01	2,51	0,27	1,65	1,65
1.2.2010 klo 7:30	2,49	7,91	3,72	7,69	1,91	0,04	6,32	0,00	2,13	1,77
3.2.2010 klo 7:15	2,88	16,52	8,26	17,80	1,37	0,07	0,00	0,00	2,00	1,47
5.2.10 klo 6:30	2,19	9,92	4,84	9,53	1,79	0,00	5,05	0,00	2,05	1,74
Ka	2,62	11,00	5,67	11,39	1,74	0,03	3,47	0,07	1,96	1,66
Pesumassa										
28.1.2010 klo 7:20	1,40	4,38	3,10	3,59	0,72	0,02	4,06	1,16	1,41	2,29
1.2.2010 klo 7:30	1,45	4,44	2,67	3,27	0,51	0,07	0,72	0,44	1,66	2,35
3.2.2010 klo 7:15	1,56	5,62	3,67	4,90	0,81	0,08	0,00	0,00	1,53	2,08
5.2.10 klo 6:30	1,57	5,09	2,84	3,84	0,62	0,01	0,00	0,00	1,79	2,23
Ka	1,50	4,88	3,07	3,90	0,67	0,04	1,20	0,40	1,60	2,24
DD1										
28.1.2010 klo 7:20	1,30	4,61	3,53	4,31	0,78	<0,01	8,51	0,00	1,31	2,07
1.2.2010 klo 7:30	0,56	1,37	0,49	0,80	0,29	0,10	0,03	0,03	2,80	2,81
3.2.2010 klo 7:15	0,65	1,80	0,58	1,29	0,35	0,07	0,00	0,09	3,10	2,17
5.2.10 klo 6:30	0,59	1,33	0,47	1,05	0,38	0,01	0,18	0,04	2,82	2,09
Ka	0,78	2,28	1,27	1,86	0,45	0,06	2,18	0,04	2,51	2,29
DD3										
28.1.2010 klo 7:20	0,40	0,21	0,03	0,23	0,08	<0,01	0,14	0,02	7,00	1,39
1.2.2010 klo 7:30	0,37	0,38	0,06	0,33	0,27	0,04	0,00	0,00	6,33	2,27
3.2.2010 klo 7:15	0,40	0,19	0,03	0,20	0,06	0,03	0,09	<0,01	6,33	1,55
5.2.10 klo 6:30	0,39	0,28	0,04	0,21	0,13	nd	0,17	0,01	6,39	2,13
Ka	0,39	0,27	0,04	0,24	0,13	0,04	0,10	0,01	6,51	1,84

Koeajo 1, syötetyn havumustalipeän kuiva-aine 50 kg/Adt

	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryliesterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saippuat, mg/g	hh Ca-saippuat, mg/g	rh/hh suhde	saippuoituvat / neutraalit
Puskumassa										
8.2.10 klo 7:50	2,50	8,82	4,07	9,80	1,76	<0,01			2,16	1,49
9.2.10 klo 8:30	2,81	15,76	8,42	24,67	1,56	<0,01			1,87	1,04
10.2.10 klo 6:45	2,09	14,95	7,25	16,34	1,48	0,06	0,00	0,00	2,06	1,45
11.2.10 klo 8:35	2,31	10,88	4,04	12,38	1,35	0,02			2,69	1,32
Ka	2,43	12,60	5,95	15,80	1,54	0,04	0,00	0,00	2,20	1,33

	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryliesterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saippuat, mg/g	hh Ca-saippuat, mg/g	rh/hh suhde	saippuoituvat / neutraalit
Pesumassa										
8.2.10 klo 7:50	1,39	4,44	3,21	3,28	0,49	<0,01			1,38	2,48
9.2.10 klo 8:30	1,03	4,32	2,24	2,94	0,06	<0,01			1,93	2,25
10.2.10 klo 6:45	1,02	4,02	2,43	2,53	0,36	0,04	0,00	0,00	1,65	2,71
11.2.10 klo 8:35	0,93	3,89	2,10	2,00	0,28	0,01			1,85	3,14
Ka	1,09	4,17	2,50	2,69	0,30	0,03	0,00	0,00	1,70	2,65

	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryliesterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saippuat, mg/g	hh Ca-saippuat, mg/g	rh/hh suhde	saippuoituvat / neutraalit
DD1										
8.2.10 klo 7:50	0,45	0,93	0,33	0,74	0,18	<0,01			2,84	1,96
9.2.10 klo 8:30	0,47	1,00	0,37	0,79	0,23	<0,01			2,72	2,01
10.2.10 klo 6:45	0,49	1,51	0,46	0,93	0,23	0,01	0,00	0,18	3,30	2,39
11.2.10 klo 8:35	0,35	1,27	0,31	0,66	0,16	<0,01			4,10	2,65
Ka	0,44	1,18	0,37	0,78	0,20	0,01	0,00	0,18	3,24	2,25

	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryliesterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saippuat, mg/g	hh Ca-saippuat, mg/g	rh/hh suhde	saippuoituvat / neutraalit
DD3										
8.2.10 klo 7:50	0,30	0,11	0,02	0,17	0,07	<0,01			7,60	1,19
9.2.10 klo 8:30	0,32	0,17	0,04	0,18	0,07	<0,01			4,44	1,56
10.2.10 klo 6:45	0,31	0,15	0,01	0,18	0,04	<0,01	0,05	0,00	13,91	1,15
11.2.10 klo 8:35	0,32	0,37	0,03	0,46	0,23	<0,01			11,97	1,39
Ka	0,31	0,20	0,02	0,25	0,10	0,00	0,05	0,00	9,48	1,32

Koeajo 2, syötetyn havumustalipeän kuiva-aine määrä 100 kg/Adt

	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryylisterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saippuat, mg/g	hh Ca-saippuat, mg/g	rh/hh suhde	saippuoituvat / neutraalit
Puskumassa										
15.2.10 klo	2,25	9,97	3,89	8,77	1,27	<0,01			2,56	1,73
16.2.10 klo 6:40	2,02	11,29	4,34	11,34	1,20	<0,01			2,60	1,48
17.2.10 klo 6:45	2,70	12,77	6,32	14,59	1,72	0,02	2,17	0,00	2,02	1,43
18.2.10 klo 6:45	2,29	16,00	6,98	17,89	1,54	0,00			2,29	1,37
Ka	2,32	12,51	5,38	13,15	1,43	0,01	2,17	0,00	2,37	1,50

	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryylisterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saippuat, mg/g	hh Ca-saippuat, mg/g	rh/hh suhde	saippuoituvat / neutraalit
Pesumassa										
15.2.10 klo	2,03	12,14	4,71	9,70	1,14	0,01			2,58	1,86
16.2.10 klo 6:40	2,27	13,27	5,83	14,14	1,39	0,01			2,27	1,45
17.2.10 klo 6:45	2,49	9,75	4,71	11,88	1,71	0,01	5,14	0,00	2,07	1,36
18.2.10 klo 6:45	2,42	19,32	7,06	17,15	1,52	<0,01			2,74	1,63
Ka	2,30	13,62	5,58	13,22	1,44	0,01	5,14	0,00	2,41	1,57

	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryylisterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saippuat, mg/g	hh Ca-saippuat, mg/g	rh/hh suhde	saippuoituvat / neutraalit
DD1										
15.2.10 klo	0,67	3,72	0,96	1,97	0,28	0,01			3,88	2,53
16.2.10 klo 6:40	1,05	6,06	1,77	3,89	0,50	<0,01			3,42	2,14
17.2.10 klo 6:45	0,99	4,17	1,17	3,39	0,48	0,01	0,54	0,00	3,57	1,72
18.2.10 klo 6:45	0,98	11,74	3,21	9,05	0,49	<0,01			3,66	1,71
Ka	0,92	6,42	1,78	4,57	0,44	0,01	0,54	0,00	3,63	2,02

	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryylisterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saippuat, mg/g	hh Ca-saippuat, mg/g	rh/hh suhde	saippuoituvat / neutraalit
DD3										
15.2.10 klo	0,30	0,18	0,01	0,17	0,05	0,01			15,25	1,45
16.2.10 klo 6:40	0,33	0,20	0,01	0,21	0,05	<0,01			14,36	1,29
17.2.10 klo 6:45	0,32	0,30	0,06	0,26	0,02	<0,01	0,00	0,00	5,38	1,43
18.2.10 klo 6:45	0,30	0,18	0,01	0,21	0,05	<0,01			13,77	1,18
Ka	0,31	0,22	0,02	0,21	0,04	0,01	0,00	0,00	12,19	1,34

Koeajo 3, syötetyn havumustalipeän määrä 100 kg/Adt, pesuihin menevä HRS -1kg

	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryliesterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saip- puat, mg/g	hh Ca-saip- puat, mg/g	rh/hh suh- de	saippuoituvat / neutraalit
Puskumassa										
22.2.10 klo 7:20	2,70	22,37	8,35	24,81	1,41	0,00			2,68	1,30
23.2.10 klo 8:00	2,66	3,82	1,43	3,82	1,44	0,01			2,67	1,76
24.2.10 klo 7:50	2,22	5,17	2,00	5,16	1,59	0,00	13,69	1,50	2,59	1,70
25.2.10 klo 6:30	2,23	16,63	8,94	24,01	1,50	0,02			1,86	1,13
Ka	2,45	12,00	5,18	14,45	1,49	0,01	13,69	1,50	2,45	1,47
	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryliesterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saip- puat, mg/g	hh Ca-saip- puat, mg/g	rh/hh suh- de	saippuoituvat/ neutraalit
Pesumassa										
22.2.10 klo 7:20	2,60	20,24	6,65	19,53	1,46	0,01			3,04	1,45
23.2.10 klo 8:00	2,41	4,67	1,64	4,19	1,34	0,00			2,86	1,82
24.2.10 klo 7:50	2,64	4,79	2,00	5,45	1,59	0,00	11,64	1,17	2,40	1,54
25.2.10 klo 6:30	2,67	14,56	6,87	17,33	1,51	0,02			2,12	1,33
Ka	2,58	11,07	4,29	11,62	1,47	0,01	11,64	1,17	2,60	1,53
	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryliesterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saip- puat, mg/g	hh Ca-saip- puat, mg/g	rh/hh suh- de	saippuoituvat/ neutraalit
DD1										
22.2.10 klo 7:20	1,36	7,31	1,96	6,82	0,68	0,00			3,72	1,46
23.2.10 klo 8:00	1,38	3,93	1,31	3,47	0,63	0,00			2,99	1,69
24.2.10 klo 7:50	1,74	3,89	1,40	3,95	0,80	0,01	4,72	0,20	2,78	1,54
25.2.10 klo 6:30	1,45	10,83	3,06	8,74	0,80	0,01			3,54	1,68
Ka	1,48	6,49	1,93	5,75	0,73	0,01	4,72	0,20	3,26	1,59
	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryliesterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saip- puat, mg/g	hh Ca-saip- puat, mg/g	rh/hh suh- de	saippuoituvat/ neutraalit
DD3										
22.2.10 klo 7:20	0,38	0,31	0,05	0,35	0,10	0,00			6,18	1,31
23.2.10 klo 8:00	0,38	0,23	0,06	0,17	0,05	0,00			4,09	1,90
24.2.10 klo 7:50	0,36	0,18	0,04	0,17	0,05	0,00	0,17	<0,01	4,62	1,53
25.2.10 klo 6:30	0,49	0,51	0,06	0,41	0,17	0,01			9,25	1,81
Ka	0,40	0,31	0,05	0,28	0,09	0,00	0,17	0,00	6,04	1,64

Referenssiajo 2, syötetyn havumustalipeän kuiva-aine 75 kg/Adt

Puskumassa	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryliesterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saippuat, mg/g	hh Ca-saippuat, mg/g	rh/hh suhde	saippuoituvat /neutraalit
1.3.2010 klo 7:40	2,36	19,74	7,11	21,87	1,25	0,01			2,78	1,29
2.3.2010 klo 7:40	2,58	19,79	8,05	18,54	1,12	0,00			2,46	1,56
3.3.2010 klo 7:20	2,07	12,51	4,58	11,57	0,89	0,00	0,00	0,00	2,73	1,55
4.3.2010 klo 7:20	2,75	14,09	5,56	14,28	1,20	0,00			2,54	1,46
Ka	2,44	16,53	6,33	16,56	1,12	0,00	0,00	0,00	2,62	1,47

Pesumassa	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryliesterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saippuat, mg/g	hh Ca-saippuat, mg/g	rh/hh suhde	saippuoituvat /neutraalit
1.3.2010 klo 7:40	2,57	18,53	8,00	22,90	1,27	0,02			2,32	1,21
2.3.2010 klo 7:40	2,25	16,45	16,98	16,17	1,07	0,00			0,97	2,13
3.3.2010 klo 7:20	2,21	17,96	7,85	16,59	1,01	0,00	0,00	0,00	2,29	1,62
4.3.2010 klo 7:20	2,54	20,09	8,10	16,66	1,19	<0,01			2,48	1,76
Ka	2,39	18,26	10,23	18,08	1,14	0,01	0,00	0,00	2,01	1,68

DD1	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryliesterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saippuat, mg/g	hh Ca-saippuat, mg/g	rh/hh suhde	saippuoituvat /neutraalit
1.3.2010 klo 7:40	0,73	5,26	1,13	4,01	0,35	0,00			4,66	1,68
2.3.2010 klo 7:40	0,94	4,59	1,07	3,46	0,39	0,00			4,28	1,75
3.3.2010 klo 7:20	0,94	4,01	1,02	2,32	0,31	0,00	0,00	0,00	3,92	2,30
4.3.2010 klo 7:20	1,07	3,66	0,93	2,67	0,44	<0,01			3,95	1,88
Ka	0,92	4,38	1,04	3,12	0,37	0,00	0,00	0,00	4,20	1,90

DD3	Asetoniute, %	Rasvahapot, mg/g	Hartsihapot, mg/g	Sterolit, mg/g	Steryliesterit, mg/g	Triglyseridit, mg/g	rh Ca-saippuat, mg/g	hh Ca-saippuat, mg/g	rh/hh suhde	saippuoituvat /neutraalit
1.3.2010 klo 7:40	0,32	0,49	0,02	0,53	0,23	0,00			22,32	1,41
2.3.2010 klo 7:40	0,32	0,21	0,03	0,23	0,04	0,00			6,87	1,23
3.3.2010 klo 7:20	0,30	0,27	0,00	0,20	0,02	0,00	0,10	0,06	0,00	1,50
4.3.2010 klo 7:20	0,41	0,78	0,05	0,48	0,23	<0,01			14,66	2,22
Ka	0,34	0,44	0,03	0,36	0,13	0,00	0,10	0,06	10,96	1,59

Valkaistun massan asetoniutteet (%) koeajojen ajalta

Referenssiajo 1		Koeajo 1		Koeajo 2		Koeajo 3		Referenssiajo 2	
28.01 06:00	0,22	08.02 06:00	0,21	15.02 06:00	0,18	22.02 06:00	0,16	01.03 06:00	0,20
01.02 06:00	0,19	09.02 06:00	0,18	16.02 06:00		23.02 06:00	0,21	02.03 06:00	0,22
03.02 06:00	0,21	10.02 06:00	0,18	17.02 06:00	0,19	24.02 06:00	0,25	03.03 06:00	0,14
05.02 06:00	0,25	11.02 06:00	0,14	18.02 06:00	0,18	25.02 06:00	0,22	04.03 06:00	0,19
Keskiarvo	0,22	Keskiarvo	0,18	Keskiarvo	0,18	Keskiarvo	0,21	Keskiarvo	0,19
Min	0,19	Min	0,14	Min	0,18	Min	0,16	Min	0,14
Max	0,25	Max	0,21	Max	0,19	Max	0,25	Max	0,22
Hajonta	0,06	Hajonta	0,07	Hajonta	0,01	Hajonta	0,09	Hajonta	0,08

Lipeiden kaikki tulokset koeajojen ajalta

1. HO6 haihduttamolta oksanerotukseen menevä mustalipeä

Referenssiajo 1	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
28.1.2010 klo 7:20		32,06	0,52	0,50	1,54	0,00	0,00	1,1	0,66
1.2.2010 klo 7:30		27,95	1,27	0,91	0,66	0,02	0,00	1,4	3,33
3.2.2010 klo 7:15	16,39	27,70	1,31	0,85	0,91	0,00	0,00	1,5	2,37
5.2.10 klo 6:30		28,54	1,04	0,76	0,68	0,00	0,00	1,4	2,65
Ka	16,39	29,06	1,04	0,75	0,95	0,01	0,00	1,34	2,25
Koeajo 1	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
8.2.10 klo 7:50		30,54	0,95	0,69	0,68	0,00	0,00	1,4	2,42
9.2.10 klo 8:30		27,47	0,71	0,58	0,86	0,00	0,00	1,2	1,51
10.2.10 klo 6:45	17,17	33,71	0,92	0,76	0,78	0,00	0,00	1,2	2,15
11.2.10 klo 8:35		30,66	0,95	0,67	0,74	0,00	0,00	1,4	2,19
Ka	17,17	30,60	0,88	0,68	0,76	0,00	0,00	1,30	2,07
Koeajo 2	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
15.2.10 klo		32,56	0,77	0,56	1,04	0,00	0,00	1,4	1,29
16.2.10 klo 6:40		32,00	1,07	0,72	0,68	0,00	0,00	1,5	2,65
17.2.10 klo 6:45	17,2	27,93	1,04	0,67	0,87	0,00	0,00	1,6	1,95
18.2.10 klo 6:45		29,67	1,12	0,82	0,71	0,00	0,00	1,4	2,75
Ka	17,20	30,54	1,00	0,69	0,82	0,00	0,00	1,45	2,16
Koeajo 3	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
22.2.10 klo 7:20		30,43	1,07	0,82	0,85	0,00	0,00	1,3	2,23
23.2.10 klo 8:00		30,91	1,21	0,67	1,26	0,00	0,00	1,8	1,49
24.2.10 klo 7:50	22,73	39,37	1,01	0,65	1,72	0,00	0,00	1,6	0,96
25.2.10 klo 6:30		36,71	1,13	0,66	1,42	0,00	0,00	1,7	1,26
Ka	22,73	34,36	1,10	0,70	1,31	0,00	0,00	1,59	1,49
Referenssiajo 2	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
1.3.2010 klo 7:40		35,24	1,03	0,67	1,04	0,00	0,00	1,5	1,64
2.3.2010 klo 7:40		34,19	0,98	0,68	1,02	0,00	0,00	1,4	1,63
3.3.2010 klo 7:20	18,59	34,84	0,92	0,76	0,86	0,00	0,00	1,2	1,95
4.3.2010 klo 7:20		32,18	0,97	0,77	0,95	0,00	0,00	1,3	1,83
Ka	18,59	34,11	0,98	0,72	0,97	0,00	0,00	1,36	1,77

2. EMU kuitulinja 2:lta tuleva heikkomustalipeä

Referenssiajo 1	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryylisterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
28.1.2010 klo 7:20		23,26	0,97	0,72	0,68	0,00	0,00	1,3	2,47
1.2.2010 klo 7:30		29,66	1,12	0,81	0,68	<0,01	0,02	1,4	2,87
3.2.2010 klo 7:15	16,38	30,43	0,92	0,62	0,92	0,00	0,00	1,5	1,68
5.2.10 klo 6:30		28,23	0,94	0,69	0,66	0,00	0,00	1,4	2,46
Ka	16,38	27,90	0,99	0,71	0,74	0,00	0,01	1,39	2,37
Koeajo 1	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryylisterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
8.2.10 klo 7:50		30,07	0,67	0,58	0,64	0,00	0,00	1,2	1,95
9.2.10 klo 8:30		25,81	1,03	0,81	0,71	0,00	0,00	1,3	2,58
10.2.10 klo 6:45	17,79	32,92	0,86	0,74	0,73	0,00	0,00	1,2	2,19
11.2.10 klo 8:35		30,27	5,82	3,41	1,14	0,00	0,00	1,7	8,10
Ka	17,79	29,77	2,10	1,38	0,81	0,00	0,00	1,33	3,70
Koeajo 2	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryylisterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
15.2.10 klo		27,72	2,20	1,10	0,67	0,00	0,00	2,0	4,90
16.2.10 klo 6:40		30,26	1,76	0,95	0,60	0,00	0,00	1,8	4,50
17.2.10 klo 6:45	17,96	29,45	1,46	0,72	0,57	0,00	0,00	2,0	3,79
18.2.10 klo 6:45		25,86	1,36	0,82	0,63	0,00	0,00	1,7	3,46
Ka	17,96	28,32	1,69	0,90	0,62	0,00	0,00	1,89	4,16
Koeajo 3	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryylisterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
22.2.10 klo 7:20		28,49	1,04	0,82	0,80	0,00	0,00	1,3	2,34
23.2.10 klo 8:00		28,15	1,23	0,83	0,74	0,00	0,00	1,5	2,79
24.2.10 klo 7:50	17,52	29,25	1,15	0,72	0,77	0,00	0,00	1,6	2,41
25.2.10 klo 6:30		27,67	1,10	0,72	0,83	0,00	0,00	1,5	2,19
Ka	17,52	28,39	1,13	0,77	0,78	0,00	0,00	1,47	2,43
Referenssiajo 2	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryylisterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
1.3.2010 klo 7:40		30,35	6,49	2,87	1,14	0,00	0,00	2,3	8,21
2.3.2010 klo 7:40		28,97	0,82	0,66	0,80	0,00	0,00	1,2	1,85
3.3.2010 klo 7:20	16,13	28,82	1,05	0,77	0,74	0,00	0,00	1,4	2,46
4.3.2010 klo 7:20		28,37	1,08	0,78	0,67	0,00	0,00	1,4	2,77
Ka	16,13	29,13	2,36	1,27	0,84	0,00	0,00	1,56	3,82

3. EKE keitinpesusta lähtevä keittoliipeä

Referenssiajo 1	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
28.1.2010 klo 7:20		26,27	0,38	0,22	1,64	0,00	0,00	1,8	0,36
1.2.2010 klo 7:30		23,64	0,40	0,22	1,65	0,00	0,00	1,8	0,37
3.2.2010 klo 7:15	16,29	24,85	0,34	0,22	1,39	0,00	0,00	1,6	0,40
5.2.10 klo 6:30		24,20	0,55	0,27	2,15	0,00	0,00	2,0	0,38
Ka	16,29	24,74	0,41	0,23	1,71	0,00	0,00	1,78	0,38
Koeajo 1	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
8.2.10 klo 7:50		24,72	0,40	0,22	1,55	0,00	0,00	1,9	0,40
9.2.10 klo 8:30		21,72	0,39	0,21	1,37	0,00	0,00	1,8	0,43
10.2.10 klo 6:45	16,25	26,51	0,36	0,20	1,46	0,00	0,00	1,8	0,38
11.2.10 klo 8:35		23,75	0,47	0,21	1,25	0,00	0,00	2,2	0,54
Ka	16,25	24,18	0,40	0,21	1,41	0,00	0,00	1,91	0,44
Koeajo 2	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
15.2.10 klo		26,71	0,36	0,19	1,34	0,00	0,00	1,9	0,41
16.2.10 klo 6:40		25,51	0,62	0,25	1,30	0,00	0,00	2,4	0,67
17.2.10 klo 6:45	16,18	22,77	0,60	0,23	1,32	0,00	0,00	2,6	0,62
18.2.10 klo 6:45		21,33	0,63	0,29	2,25	0,00	0,00	2,2	0,41
Ka	16,18	24,08	0,55	0,24	1,55	0,00	0,00	2,27	0,53
Koeajo 3	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
22.2.10 klo 7:20		23,07	0,47	0,24	1,36	0,00	0,00	2,0	0,52
23.2.10 klo 8:00		21,32	0,50	0,22	1,92	0,00	0,00	2,3	0,37
24.2.10 klo 7:50	17,23	24,73	0,53	0,25	1,64	0,00	0,00	2,1	0,48
25.2.10 klo 6:30		21,88	0,57	0,25	2,02	0,00	0,00	2,2	0,41
Ka	17,23	22,75	0,52	0,24	1,73	0,00	0,00	2,17	0,44
Referenssiajo 2	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
1.3.2010 klo 7:40		28,03	0,41	0,18	1,38	0,00	0,00	2,3	0,43
2.3.2010 klo 7:40		29,05	0,31	0,21	1,59	0,00	0,00	1,5	0,33
3.3.2010 klo 7:20	16,22	28,57	0,36	0,23	2,29	0,00	0,00	1,6	0,26
4.3.2010 klo 7:20		27,18	1,90	0,56	1,61	0,00	0,00	3,4	1,53
Ka	16,22	28,21	0,75	0,30	1,72	0,00	0,00	2,17	0,64

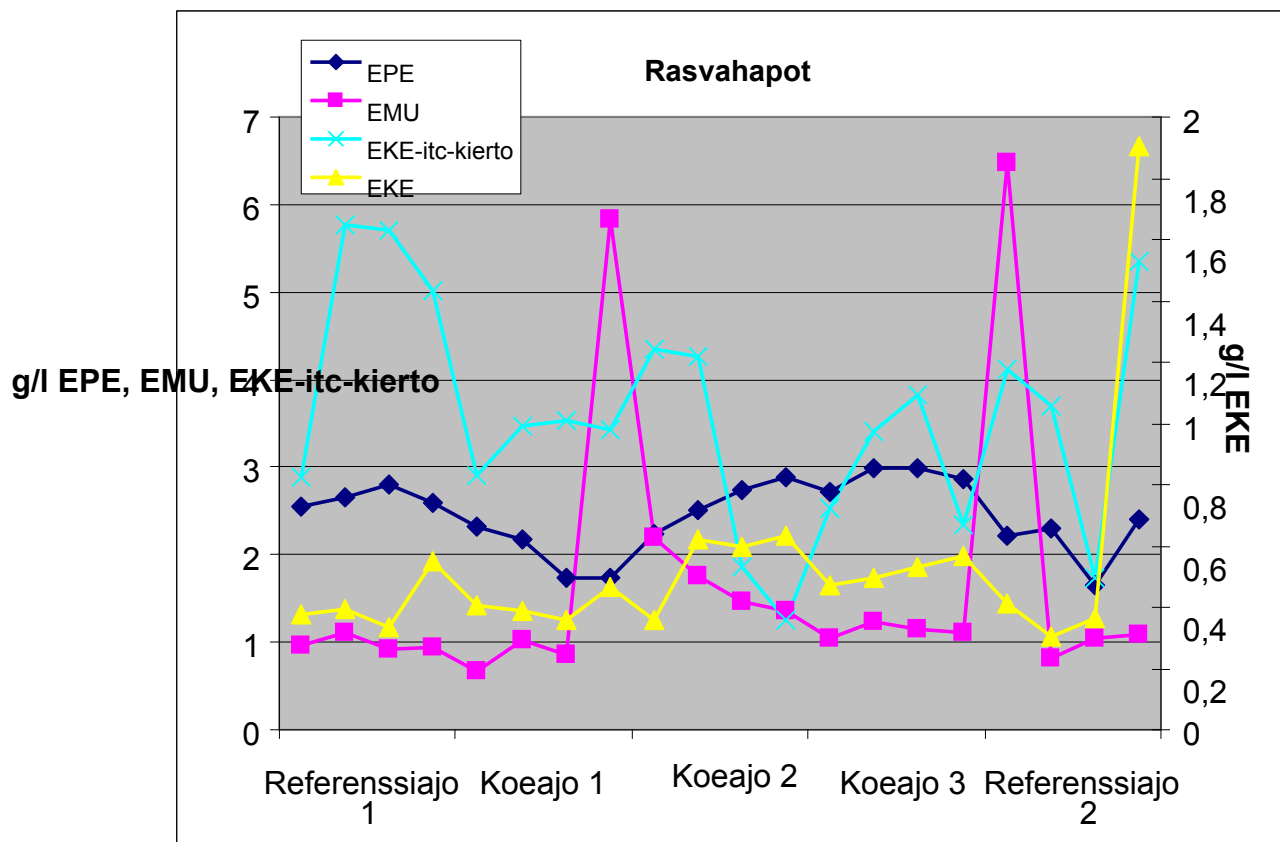
4. EKE-itc-kierto keitinpesua kiertävä keittoliipeä

Referenssiajo 1	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
28.1.2010 klo 7:20		20,67	2,89	0,75	1,17	0,13	0,00	3,8	3,21
1.2.2010 klo 7:30		25,72	5,77	1,30	2,24	0,30	0,03	4,5	3,30
3.2.2010 klo 7:15	10,61	26,61	5,70	1,33	2,16	0,28	0,00	4,3	3,38
5.2.10 klo 6:30		24,95	5,01	1,18	1,90	0,27	0,00	4,3	3,40
Ka	10,61	24,49	4,84	1,14	1,87	0,25	0,01	4,21	3,32
Koeajo 1	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
8.2.10 klo 7:50		19,31	2,91	0,65	1,15	0,19	0,00	4,5	3,27
9.2.10 klo 8:30		19,00	3,46	0,78	1,34	0,19	0,04	4,4	3,35
10.2.10 klo 6:45	8,00	18,88	3,53	0,79	1,35	0,16	0,00	4,5	3,32
11.2.10 klo 8:35		17,31	3,43	0,70	1,32	0,16	0,00	4,9	3,25
Ka	8,00	18,63	3,34	0,73	1,29	0,18	0,01	4,58	3,30
Koeajo 2	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
15.2.10 klo		20,11	4,34	0,92	1,46	0,16	0,00	4,7	3,72
16.2.10 klo 6:40		20,85	4,26	0,98	1,39	0,15	0,00	4,3	3,89
17.2.10 klo 6:45	12,29	17,42	1,86	0,39	0,73	0,06	0,00	4,8	3,16
18.2.10 klo 6:45		14,26	1,25	0,32	0,58	0,06	0,00	3,9	2,84
Ka	12,29	18,16	2,93	0,65	1,04	0,11	0,00	4,44	3,40
Koeajo 3	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
22.2.10 klo 7:20		16,55	2,53	0,50	0,91	0,07	0,00	5,0	3,42
23.2.10 klo 8:00		20,22	3,41	0,66	1,57	0,08	<0,01	5,2	2,64
24.2.10 klo 7:50	12,82	19,46	3,82	0,72	1,69	0,11	0,00	5,3	2,74
25.2.10 klo 6:30		15,78	2,34	0,42	1,09	0,06	0,00	5,6	2,59
Ka	12,82	18,00	3,02	0,57	1,31	0,08	0,00	5,28	2,85
Referenssiajo 2	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
1.3.2010 klo 7:40		21,77	4,11	0,73	1,64	0,13	0,00	5,7	3,03
2.3.2010 klo 7:40		18,72	3,69	0,79	1,47	0,10	0,00	4,7	3,11
3.3.2010 klo 7:20	7,60	16,07	1,73	0,44	0,73	0,03	0,00	4,0	2,99
4.3.2010 klo 7:20		22,72	5,34	1,11	1,85	0,15	0,00	4,8	3,57
Ka	7,60	19,82	3,72	0,76	1,42	0,10	0,00	4,78	3,18

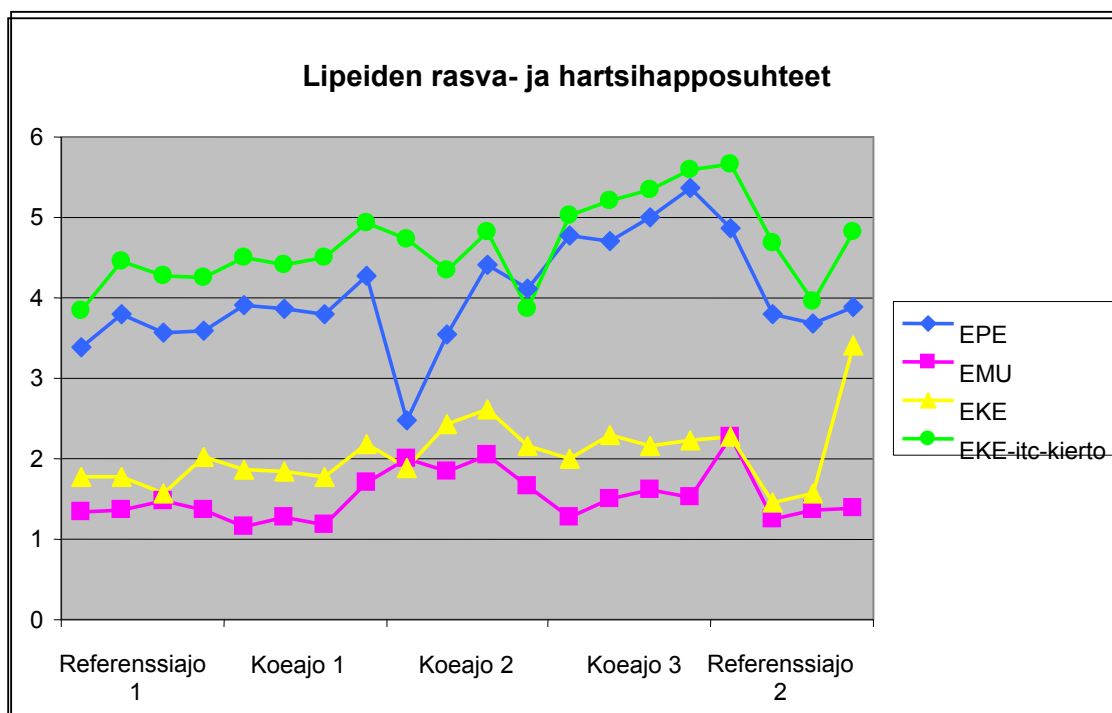
5. EPE keittimeen menevä pesulipeä

Referenssiajo 1	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
28.1.2010 klo 7:20		15,54	2,55	0,75	0,85	0,16	0,00	3,4	4,07
1.2.2010 klo 7:30		15,85	2,66	0,70	0,87	0,18	0,00	3,8	4,06
3.2.2010 klo 7:15	7,41	16,25	2,80	0,78	0,95	0,18	0	3,6	3,96
5.2.10 klo 6:30		14,53	2,58	0,72	0,86	0,17	<0,01	3,6	4,05
Ka	7,41	15,54	2,65	0,74	0,88	0,17	0,00	3,59	4,03
Koeajo 1	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
8.2.10 klo 7:50		13,19	2,31	0,59	0,78	0,18	0,00	3,9	3,94
9.2.10 klo 8:30		10,55	2,18	0,56	0,75	0,16	0,04	3,9	3,92
10.2.10 klo 6:45	4,98	11,55	1,73	0,46	0,53	0,09	<0,01	3,8	4,30
11.2.10 klo 8:35		9,90	1,74	0,41	0,54	0,07	<0,01	4,3	4,14
Ka	4,98	11,30	1,99	0,50	0,65	0,12	0,02	3,96	4,08
Koeajo 2	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
15.2.10 klo		13,09	2,24	0,91	0,62	0,09	0,00	2,5	5,26
16.2.10 klo 6:40		14,13	2,51	0,71	0,66	0,10	0,00	3,6	5,03
17.2.10 klo 6:45	6,85	15,04	2,74	0,62	0,73	0,12	0,00	4,4	4,78
18.2.10 klo 6:45		13,77	2,89	0,70	0,82	0,11	0,00	4,1	4,50
Ka	6,85	14,01	2,59	0,73	0,71	0,10	0,00	3,63	4,89
Koeajo 3	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
22.2.10 klo 7:20		14,58	2,72	0,57	0,82	0,09	0,00	4,8	4,10
23.2.10 klo 8:00		15,61	2,98	0,63	0,98	0,11	0,01	4,7	3,80
24.2.10 klo 7:50	7,74	16,15	2,98	0,60	0,96	0,13	0,00	5,0	3,85
25.2.10 klo 6:30		14,78	2,87	0,54	0,88	0,12	0,00	5,4	4,00
Ka	7,74	15,28	2,89	0,58	0,91	0,11	0,00	4,96	3,94
Referenssiajo 2	kuiva-aine, %	MTBE-uute, g/l	Rasvahapot, g/l	Hartsihapot, g/l	Sterolit, g/l	Steryyliesterit, g/l	Triglyseridit, g/l	RH/HH suhde	saip/neut
1.3.2010 klo 7:40		12,19	2,22	0,46	0,64	0,05	0,00	4,9	4,26
2.3.2010 klo 7:40		12,06	2,30	0,61	0,73	0,08	0,00	3,8	4,12
3.3.2010 klo 7:20	4,56	9,88	1,65	0,45	0,47	0,05	0,00	3,7	4,57
4.3.2010 klo 7:20		13,32	2,41	0,62	0,74	0,08	0,00	3,9	4,20
Ka	4,56	11,86	2,15	0,53	0,64	0,06	0,00	4,06	4,29

Kuvia lipneiden koostumuksista

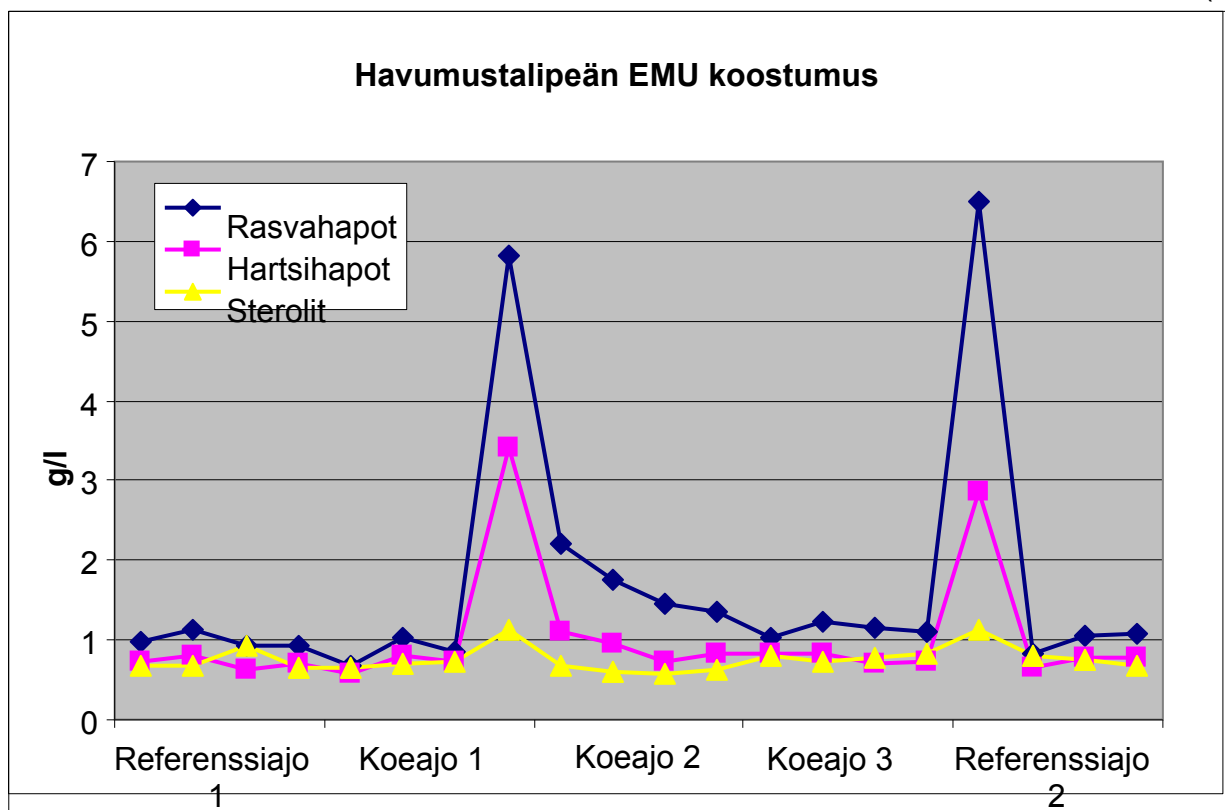


Kuva 1 Pesulipeän (EPE), heikkomustalipeän (EMU), itc-kierto keittolipeän (EKE-itc-kierto) sekä keittolipeän (EKE) rasvahappojen määrät koeajojen ajalta

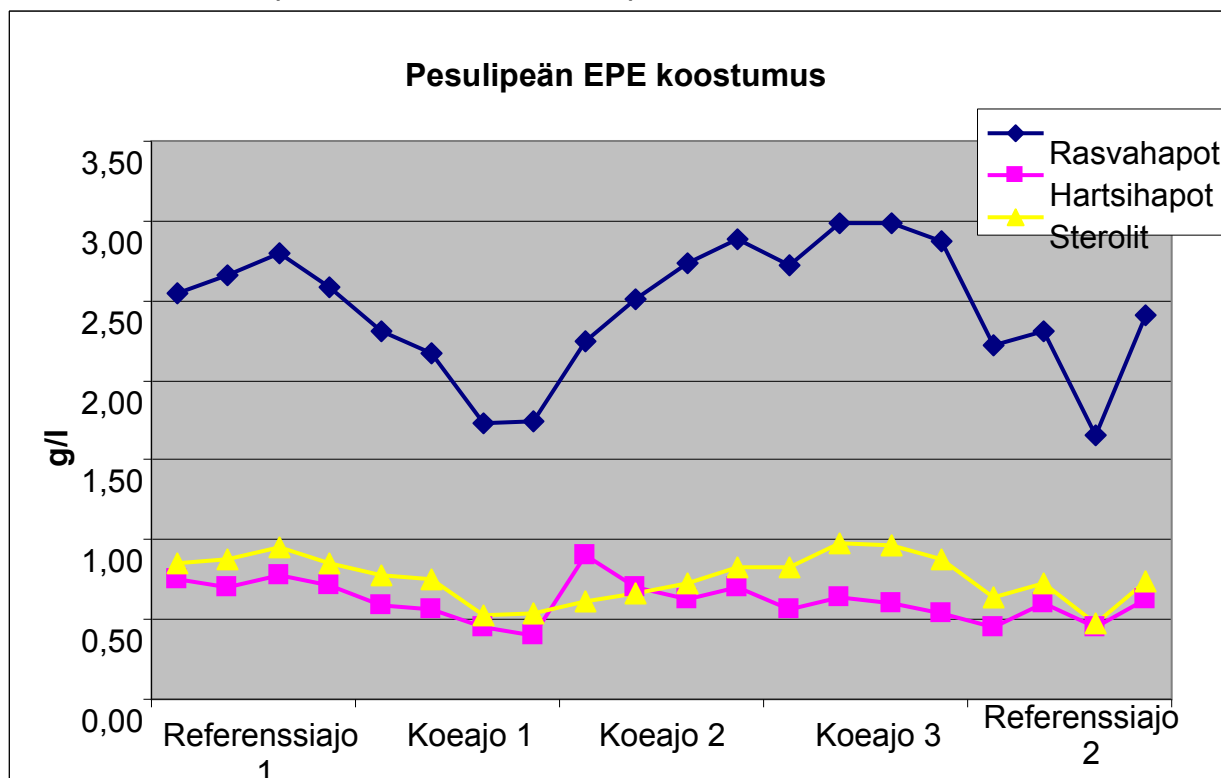


Kuva 2 Pesulipeän (EPE), heikkomustalipeän (EMU), itc-kierto keittolipeän (EKE-itc-kierto) sekä keittolipeän (EKE) rasva- ja hartsihappojen suhteet koeajojen ajalta

Liite 5
2 (2)

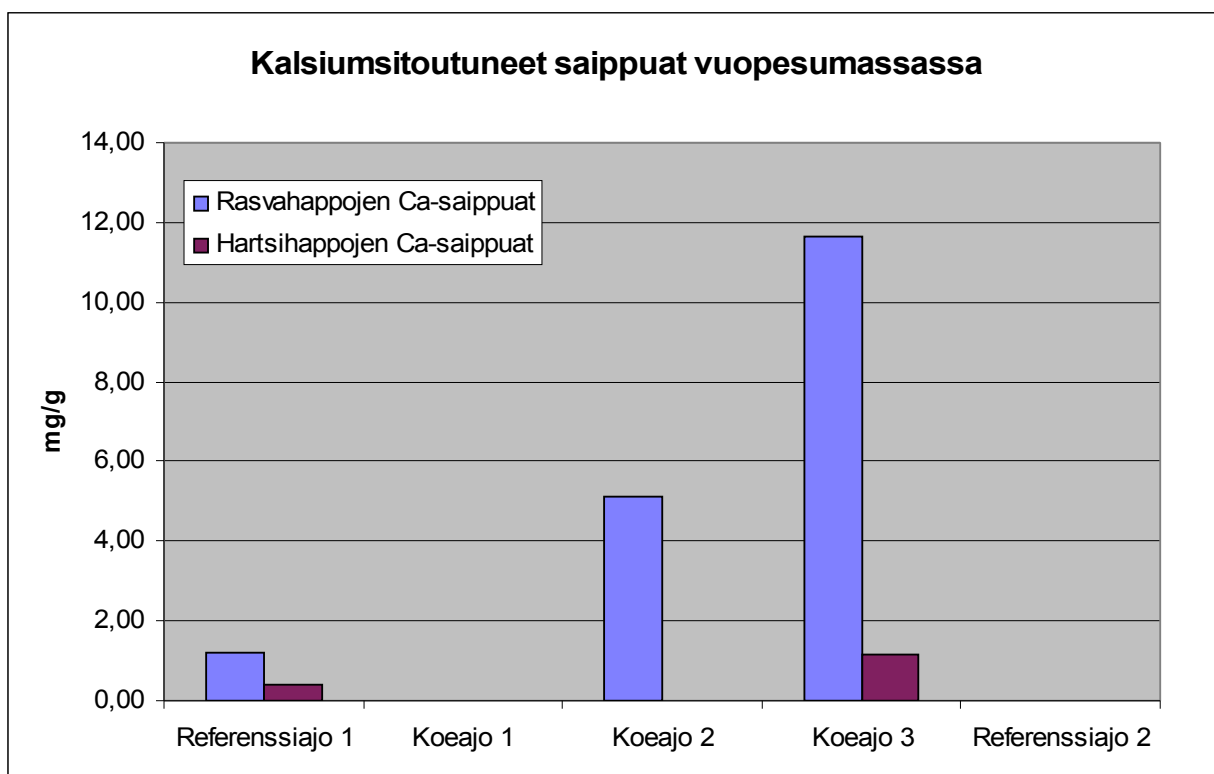
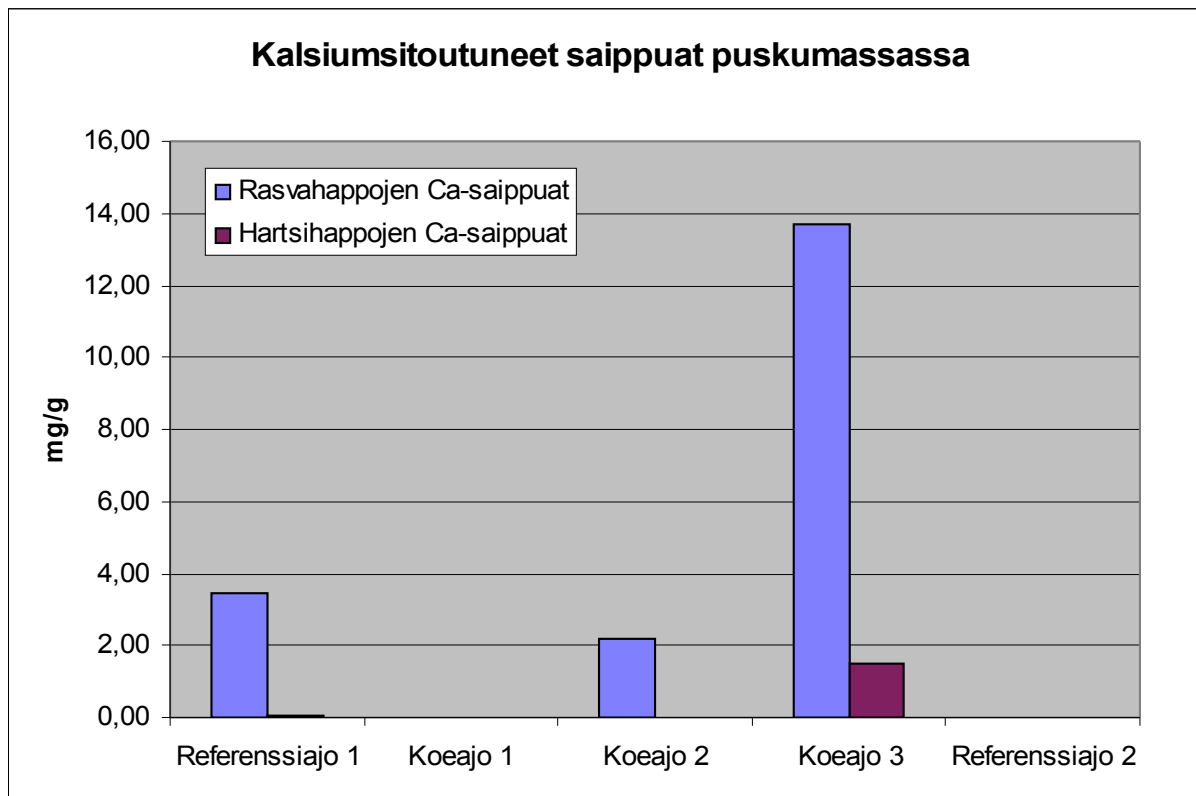


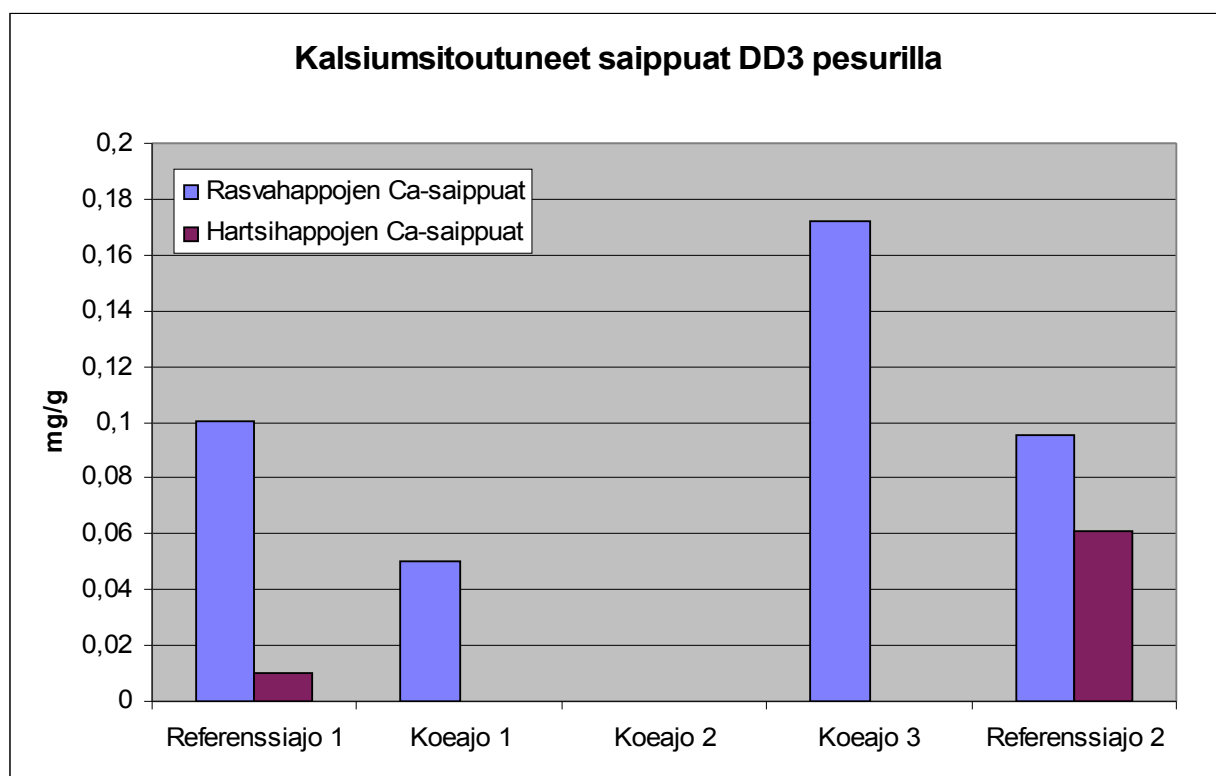
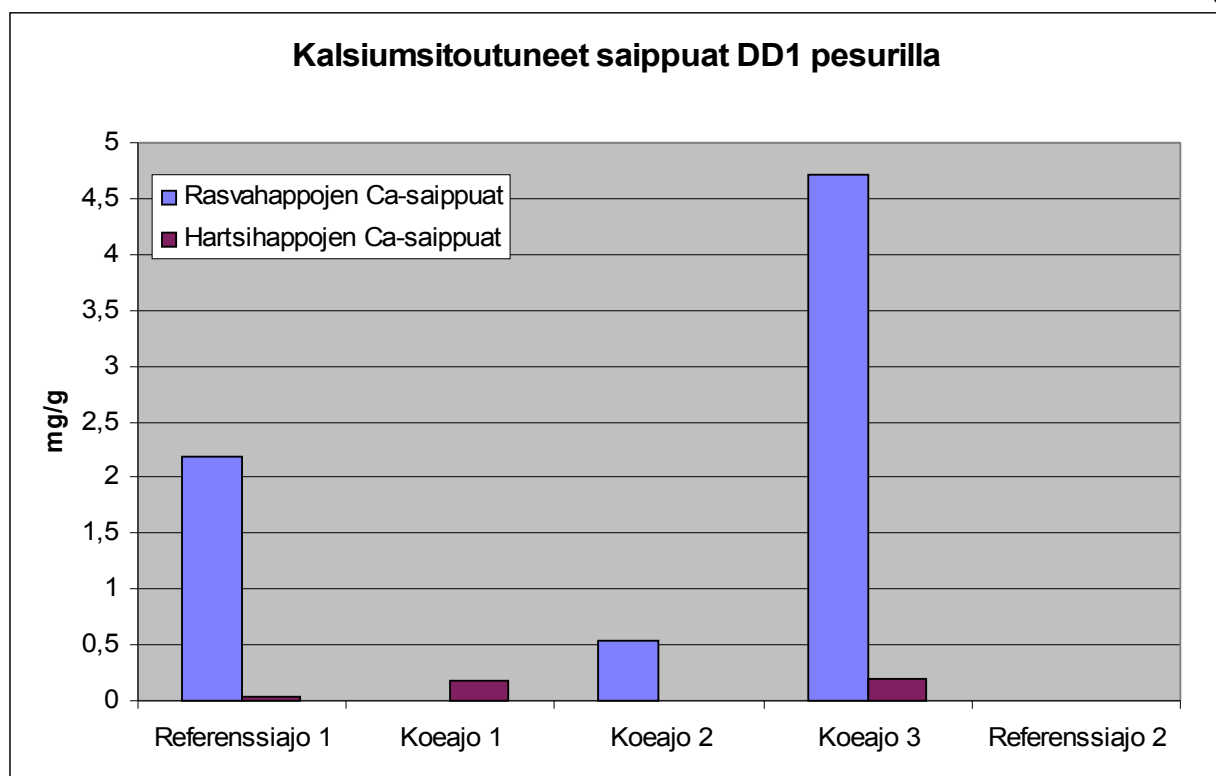
Kuva 3 Havumustalipeän EMU uuteaine komponentit



Kuva 4 Pesulipeän EPE uuteaine komponentit

Kalsiumsitoutuneet saippuat massanäytteissä

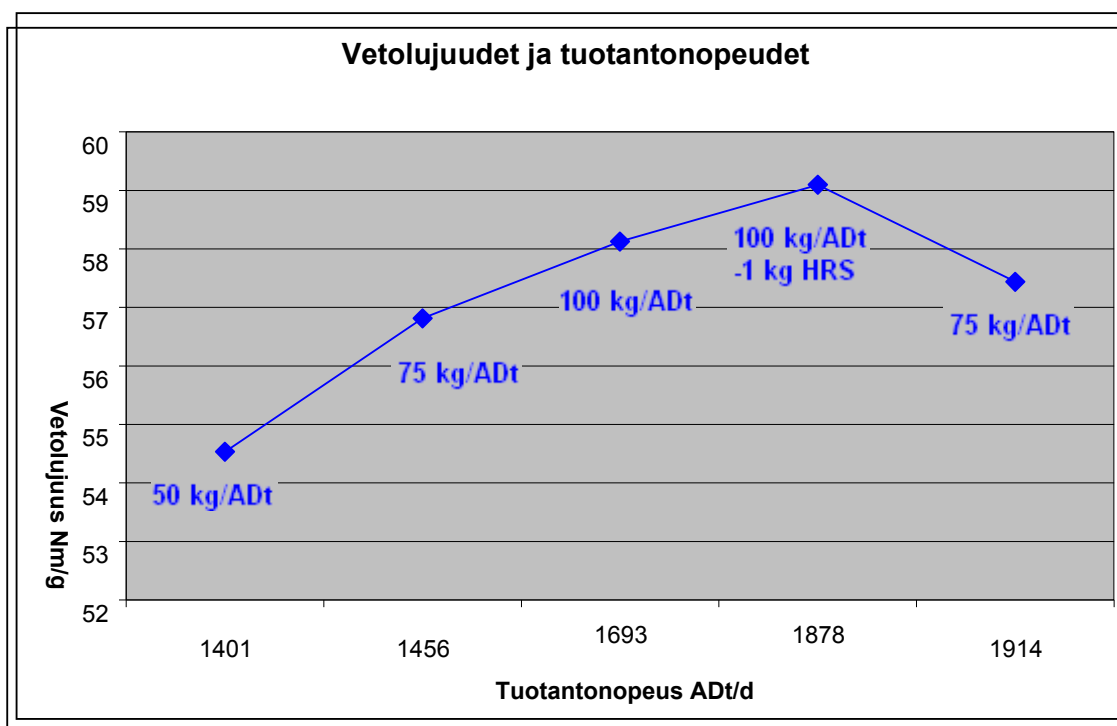




Keskiarvollisia muuttujia koeajojen ajalta

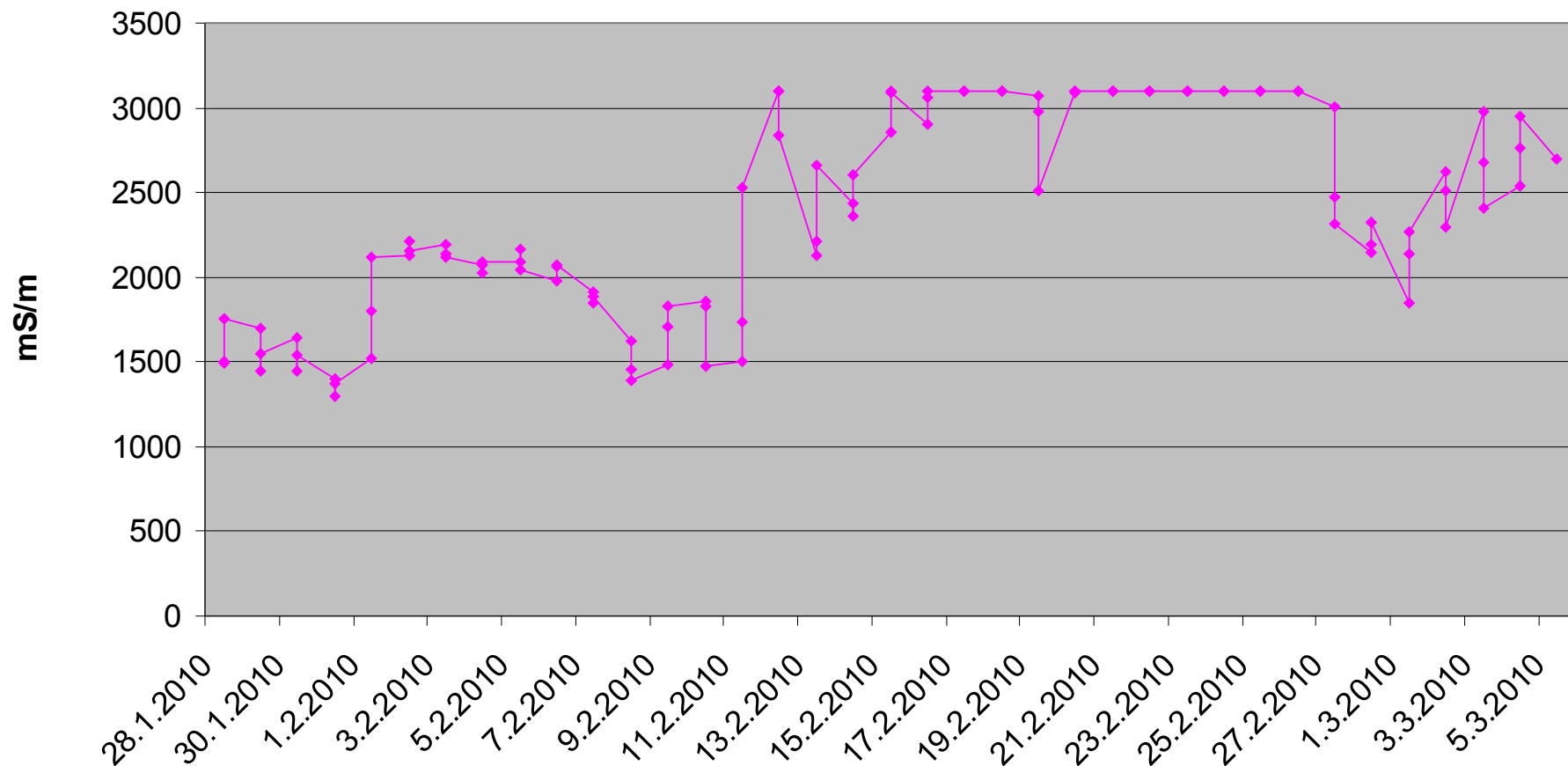
	Tuotantonopeus ADt/d	Vetolujuudet Nm/g	Venymä %	Vetojäykkyys MNm/kg	Jäännösalkaali g/dm ³
Referenssiajo 1	1914	57,43	1,32	6,03	11,51
Koeajo 1	1401	54,53	1,32	5,78	11,13
Koeajo 2	1693	58,14	1,30	6,22	11,22
Koeajo 3	1878	59,09	1,28	6,69	12,06
Referenssiajo 2	1456	56,80	1,31	6,35	11,64

	Laimennussuhde m ³ /ADt	Puskukappa	Valkaisu kappa	Kappa suhde	DD1 paluusuodoksen johtokyky mS/m
Referenssiajo 1	2,00	18,02	12,72	1,42	1769
Koeajo 1	2,41	17,8	12,38	1,44	1615
Koeajo 2	2,47	17,79	13,56	1,33	3049
Koeajo 3	2,21	17,88	14,2	1,26	3096
Referenssiajo 2	2,62	17,07	12,8	1,33	2429



Kuva 1 vetolujuuden suhde tuotantonopeuteen eri havumustalipeän syöttömäärillä

DD1-pesurin paluusuodoksen johtokyky



Kuvassa on otettu joka päivästä 3 arvoa klo 6:00, 14:00 ja 22:00. Vuopesurin rikkoutuminen 11.2 klo 10:45

Referenssiajo 1

28.1 klo 6:00 – 5.2 klo 9:00

Koeajo 3

18.2 klo 9:00 – 25.2 klo 9:00

Koeajo 1

5.2 klo 9:00 – 11.2 klo 9:00

Referenssiajo 2

25.2 klo 9:00 – 5.3 klo 9:00

Koeajo 2

11.2 klo 9:00 – 18.2 klo 9:00